

Titre: Évaluation de l'incertitude lors du développement de la fraction prise pour la détermination des impacts sur la santé humaine dans le cadre de l'analyse du cycle de vie
Title:

Auteur: Rima Manneh
Author:

Date: 2011

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Manneh, R. (2011). Évaluation de l'incertitude lors du développement de la fraction prise pour la détermination des impacts sur la santé humaine dans le cadre de l'analyse du cycle de vie [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/550/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/550/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Louise Deschênes, & Manuele Margni
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉVALUATION DE L'INCERTITUDE LORS DU DÉVELOPPEMENT DE LA
FRACTION PRISE POUR LA DÉTERMINATION DES IMPACTS SUR LA
SANTÉ HUMAINE DANS LE CADRE DE L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE

RIMA MANNEH

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIA DOCTOR

(GÉNIE CHIMIQUE)

AVRIL 2011

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

ÉVALUATION DE L'INCERTITUDE LORS DU DÉVELOPPEMENT DE LA FRACTION
PRISE POUR LA DÉTERMINATION DES IMPACTS SUR LA SANTÉ HUMAINE DANS LE
CADRE DE L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE

Présentée par : MANNEH Rima

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M.FRADETTE Louis, Ph.D., président

Mme DESCHÊNES Louise, Ph.D., membre et directrice de recherche

M.MARGNI Manuele, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

Mme DORNER Sarah, Ph.D., membre

Mme BENNETT Deborah, Ph.D., membre

DÉDICACE

À mes parents et sœurs

*« La connaissance progresse en intégrant en elle
l'incertitude, non en l'exorcisant »* Edgard Morin

REMERCIEMENTS

Les années passées au doctorat n'ont pas toujours été faciles. Plusieurs personnes m'ont apporté leur aide et m'ont soutenu pendant ce parcours: je tiens à les remercier de tout mon cœur.

Je voudrais remercier Louise et Réjean de m'avoir accueillie au CIRAIG et de m'avoir accordé leur confiance. Ils m'ont encouragée tout au long de ces années; leurs conseils ont été essentiels et fructueux pour l'aboutissement de ce projet. Ainsi, travailler sous leur supervision m'a-t-il permis de vivre des expériences que je n'oublierai jamais. Ils m'ont incitée à avoir un esprit scientifique plus mature. Louise et Réjean, je vous suis indéfiniment reconnaissante et redevable!

Louise, un grand merci pour m'avoir accordé ta confiance en me permettant de t'aider dans certains cours et d'avoir été très compréhensive avec moi tout au long de mon parcours à l'École Polytechnique de Montréal. Je n'aurais pu demander pour une meilleure directrice de recherche!

Un merci particulier à Manuele. Ce fût un honneur de travailler avec toi; tes encouragements étaient sources d'inspiration laquelle m'orientait vers la bonne voie au cours de mes recherches. Tes commentaires et critiques constructifs m'ont poussé à persévérer, aller de l'avant voire, creuser un peu plus dans l'interprétation des divers résultats. Je t'en suis énormément reconnaissante!

Merci à Ralph de m'avoir guidée et éclairée dans le domaine de l'incertitude.

J'aimerais remercier les partenaires industriels du CIRAIG pour leur soutien financier.

Je remercie, également, tous les membres du CIRAIG pour le support qu'ils m'ont accordé. Il est rare, en effet, de se trouver entouré d'un groupe de travail accueillant et chaleureux où règne l'esprit d'équipe et prône l'ambiance familiale. Un merci particulier à Gontran pour son aide dans Visual Basic et à Etienne pour m'avoir aidé dans la préparation de mon examen pré-doctoral. Un merci particulier à Sandra pour ton aide avec le logiciel EndNote et la correction de l'anglais.

Un merci plus personnel à mes amis, qui m'ont supportée et soutenue et ont réussi à me divertir quand j'en avais besoin.

Finalement, j'aimerais allouer un grand merci à mes parents et sœurs pour leur amour inconditionnel et pour avoir cru en moi pendant toutes ces années.

RÉSUMÉ

L'analyse du cycle de vie (ACV) est un outil pour évaluer l'impact potentiel d'un produit, service ou procédé sur l'environnement et ce, tout au long de son cycle de vie. La 3^e phase de l'ACV à savoir l'évaluation des impacts du cycle de vie (AICV) sert, entre autres, à classifier les impacts environnementaux potentiels en catégories d'impact. La présente thèse s'attarde sur la catégorie d'impact « toxicité humaine » : pour cette catégorie, les impacts sont évalués par le biais d'une fraction prise (iF) et d'un facteur d'effet. L'iF est la fraction d'un contaminant qui est émise et éventuellement prise par toute la population. Elle tient compte du devenir et de l'exposition au polluant. La fraction prise est souvent prédite en utilisant des modèles multimédia de devenir et à multiples voies d'exposition. En ACV, la gestion des incertitudes des impacts sur la santé humaine et plus spécifiquement sur la fraction prise s'avère être une problématique importante. Les sources d'incertitude de l'iF sont : l'incertitude des paramètres intrants (variabilité naturelle spatiale et temporelle des paramètres utilisés et incertitude des données mesurées), du modèle de prédiction utilisé et du scénario de décision sélectionné. À signaler que cette thèse porte sur l'incertitude des paramètres intrants dans un modèle multimédia de devenir et d'exposition, pour des émissions au Canada. Son objectif général s'énonce comme suit :

Évaluer l'incertitude des paramètres de devenir et d'exposition utilisés pour déterminer la fraction prise lors de l'évaluation des impacts sur la santé humaine.

Pour atteindre cet objectif, il est ainsi nécessaire de franchir les 3 sous-objectifs suivants:

- de déterminer et comparer la variabilité spatiale de l'iF pour trois résolutions spatiales;
- de déterminer la contribution des paramètres de devenir et d'exposition à l'incertitude de la fraction prise, selon le contaminant émis dans l'environnement;
- de déterminer et comparer la variabilité saisonnière de la fraction prise pour deux saisons d'émission.

En ce qui concerne l'incertitude causée par la variabilité naturelle spatiale, elle provient du fait que les paramètres de devenir et d'exposition varient en fonction de la région d'émission. Cependant, la résolution spatiale requise pour déterminer les impacts sur la santé humaine n'est toujours pas déterminée. Bien que la méthode canadienne d'évaluation des impacts LUCAS supposait une régionalisation basée sur la résolution spatiale des écozones canadiennes, cette

résolution spatiale n'est peut-être pas la plus appropriée pour évaluer les impacts sur la santé humaine, surtout lorsqu'il s'agit de déterminer le transport d'un contaminant dans l'eau. À cet effet, trois résolutions spatiales ont été testées pour des émissions d'un set représentatif de substances organiques: les écozones (15 régions), les provinces et territoires (13 régions) ainsi que les sous-bassins versants (172 régions). Le set de substances choisi inclut des composés ayant des propriétés physico-chimiques représentatives des propriétés des composés organiques. Ainsi, des données de devenir et d'exposition (données géographiques, météorologiques, démographiques et hydrologiques) ont-elles été recherchées et gérées par un système d'information géographique donnant lieu, de la sorte, à la création de 3 modèles multimédia de devenir et d'exposition spécifiques aux 3 résolutions spatiales considérées et basés sur le cadre conceptuel du modèle IMPACT 2002. Une zone « air » a été définie selon le nombre de mailles d'air superposant le Canada, à savoir 538 mailles, pour tenir compte du transport des contaminants dans l'air. Les fractions prises ont été calculées pour des émissions dans l'eau et l'air et ont été, ensuite, comparées au sein et entre chaque résolution spatiale. Ainsi, pour chaque contaminant et pour des émissions dans l'eau, 15 fractions prises ont-elles été calculées pour les écozones, 13 pour les provinces/territoires et 172 pour les sous-bassins versants. Pour des émissions dans l'air et pour chaque contaminant, 538 fractions prises ont été calculées pour chacune des résolutions spatiales. Les résultats ont montré que, pour des émissions dans l'air et pour des substances persistantes dans l'air et dominées par la voie d'exposition de l'inhalation (substances ayant un temps de demi-vie dans l'air et une constante d'Henry élevés), les 3 modèles voire même un modèle générique pouvaient être utilisés. Pour des émissions dans l'eau et pour des contaminants ayant une faible constante d'Henry et un temps de demi-vie dans l'eau relativement long (p.ex. l'acéphate ou le bénomyl), la résolution des sous-bassins versants s'est révélée être la plus appropriée. En effet, une variabilité spatiale plus large a été observée lorsque le modèle basé sur cette résolution est utilisé (10 ordres de magnitude) par rapport aux modèles basés sur les écozones et les provinces/territoires. Ces deux dernières résolutions spatiales ne permettraient pas une différenciation spatiale appropriée des paramètres importants de devenir et d'exposition, comme le temps de résidence dans l'eau.

L'incertitude de l'iF peut aussi être causée par les erreurs dans les données de devenir et d'exposition mesurées. Un modèle multimédia et à multiples voies d'exposition implique la connaissance et l'utilisation de plusieurs paramètres intrants. Afin de calculer l'iF, le modèle

IMPACT 2002 utilisé pour le développement des fractions prises consiste en 11 propriétés physico-chimiques ainsi qu'en 105 paramètres de devenir et d'exposition. Par contre, les paramètres intrants peuvent ne pas contribuer de la même manière à l'incertitude de l'iF. De plus, selon la substance émise dans l'environnement, les paramètres contribuant à l'incertitude peuvent être différents. En combinant l'incertitude avec la sensibilité, une analyse d'importance permet de déterminer les majeures sources d'incertitude. Les substances organiques incluses dans l'Inventaire National des Rejets de Polluants d'Environnement Canada ainsi que celles incluses dans le set utilisé pour déterminer la variabilité spatiale ont été considérées. Les distributions statistiques des propriétés physico-chimiques de ces substances et des paramètres de devenir et d'exposition ont d'abord été déterminées à l'aide du test statistique de Kolmogorov-Smirnov. Ensuite, l'analyse d'importance a pu être réalisée pour des émissions dans l'air, l'eau et le sol. En effectuant, par la suite, une analyse topologique sur les résultats d'importance, il a été possible de regrouper les composés chimiques selon les paramètres les plus importants. Pour les trois types d'émissions (air, eau et sol), 3 groupes ont été identifiés, composés chacun de différentes substances organiques. Pour une émission dans l'air, les paramètres intrants qui contribuent le plus à l'incertitude de l'iF étaient le taux de précipitations, les temps de demi-vie dans l'air et l'eau, la superficie du sol et le coefficient de partition octanol-eau. Pour une émission d'un polluant dans l'eau, les paramètres les plus importants étaient la constante d'Henry, les temps de demi-vie dans l'air et l'eau ainsi que le coefficient de partition octanol-eau. Pour une émission dans le sol, ce sont le taux de précipitations, le temps de demi-vie dans l'eau, la constante d'Henry ainsi que le coefficient de partition octanol-eau qui contribuent le plus à l'incertitude de l'iF. Selon le type d'émission et de contaminant (voies d'exposition et propriétés de partition environnementales), les résultats ont permis d'indiquer les paramètres qu'il faudrait évaluer d'une manière plus précise lors de la détermination de la fraction prise.

Quant à la variabilité saisonnière de la fraction prise, elle est causée par la variation en fonction de la saison d'émission des paramètres intrants dans un modèle multimédia et à multiples voies d'exposition. Par exemple, les valeurs de température, du taux de précipitations ainsi que des propriétés physico-chimiques comme les coefficients de partition diffèrent selon les saisons. Seuls les paramètres les plus importants selon l'analyse d'importance décrite plus haut ont été variés avec les saisons d'été et d'hiver. La température, le taux de précipitation, le coefficient de partition octanol-eau, la constante d'Henry et les valeurs de demi-vie dans l'air et dans l'eau ont

été calculés, de la sorte, pour les conditions d'été et d'hiver. La température et le taux de précipitation ont été recherchés à l'aide de base de données d'Environnement Canada. Le coefficient de partition octanol-eau et la constante d'Henry pour les saisons d'été et d'hiver ont été évalués en utilisant l'intégration de l'équation de Van't Hoff. Les valeurs de demi-vie dans l'air et dans l'eau ont été calculées en posant l'hypothèse que le taux de dégradation doublait avec chaque augmentation de la température de 10°C. Par la suite, 2 modèles spécifiques aux saisons d'été et d'hiver ont été créés à partir de la version canadienne du modèle IMPACT 2002 qui présuppose une température de 25°C. Pour certaines émissions dans l'air et l'eau, les résultats ont montré que l'iF calculée pour la saison d'hiver était jusqu'à un ou deux ordres de grandeur supérieure à celle calculée pour une température de 25°C. Par ailleurs, les fractions prises pour l'été et l'hiver ont aussi été calculées pour un contexte global avec le modèle multimédia USEtox qui a été développé sur la base d'un consensus entre les différents modèles multimédia existants. Ainsi, ceci a-t-il permis de déterminer la variabilité saisonnière, non seulement pour le contexte canadien mais aussi pour le contexte global. Les résultats ont indiqué que la variabilité saisonnière était plus importante au niveau d'un pays comme le Canada où l'on observe des conditions climatiques extrêmes entre l'été et l'hiver, qu'au niveau global. Par contre, comme l'ordre des substances demeurerait le même avec le changement de saison d'émission, ceci permet de conclure que la variabilité saisonnière n'est pas nécessaire dans un contexte comparatif d'ACV. Cette variabilité peut toutefois être importante lorsque les impacts pour la catégorie « toxicité humaine » sont comparés avec ceux d'autres catégories d'impact affectant la santé humaine.

Cette thèse a permis de développer une approche pour identifier l'incertitude de la fraction prise provenant des paramètres de devenir et d'exposition entrant en jeu dans un modèle multimédia. Dans certains cas, cette incertitude peut être réduite par l'utilisation d'un modèle spatialisé ou encore d'un modèle spécifique à la saison d'émission. De plus, il y a été montré que, selon le contaminant émis et le compartiment d'émission, l'incertitude de l'iF ne provient pas des mêmes paramètres de devenir et d'exposition.

ABSTRACT

Life cycle assessment (LCA) is a tool used to evaluate the potential impacts that a product, service or process has on the environment over its entire life cycle. One of the purposes of the 3rd phase of LCA, life cycle impact assessment (LCIA), is to classify the potential environmental impacts according to impact categories. This thesis focuses on the “human toxicity” impact category: for this category, the impacts are evaluated as a combination of an intake fraction (iF) and an effect factor. The iF is the fraction of a release that will ultimately be taken in by the entire population. It takes into account the fate of and the exposure to the pollutant. The intake fraction is often calculated using multimedia and multi-pathways fate and exposure models. In LCA, the uncertainty of the human health potential impacts and, more specifically the intake fraction, is an important issue. The sources of uncertainty of the iF are: natural spatial and temporal variability and parameter uncertainty as well as model and scenario uncertainty. This thesis focuses on parameter uncertainty and the natural spatial and temporal variability of the input parameters used in a fate and exposure model for Canadian emission scenarios. Its main objective is to:

Evaluate the uncertainty of fate and exposure parameters used to determine the intake fraction when assessing human health potential impacts.

In order to achieve this objective, it is important to:

- determine and compare the spatial variability of the iF for three resolution scales;
- determine the contribution of the fate and exposure parameters to the uncertainty of the iF, depending on the chemical released in the environment;
- determine and compare the seasonal variability of the iF for two seasons of emission.

The natural spatial variability is caused by the variability of the fate and exposure parameters as a function of the region of emission. However, the spatial resolution needed to evaluate the potential impacts on human health is still undetermined. The Canadian LCIA methodology LUCAS assumed a regionalization based on the ecozones spatial resolution, which may not be appropriate to evaluate the human health potential impacts especially when it comes to determining contaminant transport in water. Therefore, 3 spatial resolutions were tested for emissions of a set of organic chemicals: the ecozones (15 regions), the provinces and territories (13 regions) and the subwatersheds (172 regions). A set of chemicals was chosen to best

represent the variability of physico-chemical properties of organic chemicals. Fate and exposure parameters (geographical, meteorological, demographic and hydrological data) were determined and managed using a geographic information system, in order to create 3 multimedia and multi-pathways fate and exposure models that are specific to the 3 spatial resolutions considered and based on the IMPACT 2002 model framework. An “air” zone was defined including the 538 air cells covering Canada to take into account the transport of contaminants in air. The intake fractions were calculated for air and water emissions and were then compared within and across each spatial resolution considered. Therefore, for each contaminant and for water emissions, 15 intake fractions were calculated for the ecozones, 13 for the provinces/territories and 172 for the subwatersheds. For air emissions and for each contaminant, 538 intake fractions were calculated for each spatial resolution. Results indicated that, for air emissions and for chemicals that were persistent in air and inhalation dominant (i.e. chemicals having high half-life in air and Henry’s constant), the 3 models and even a nonspatial one could be used. For water emissions and for chemicals having a low Henry’s constant and a relatively high half-life in water (e.g. acephate or benomyl), the subwatersheds resolution was the most appropriate. Indeed, the spatial variability was much higher when using this resolution (up to 10 orders of magnitude), compared to the ecozones or provinces/territories models. These two spatial resolutions did not allow a high discriminating power for important fate and exposure parameters, such as the residence time in water.

The uncertainty of iF can also be caused by errors in the measurement of fate and exposure parameters. A multimedia and multi-pathways fate and exposure model involves the knowledge and use of many input parameters. In order to calculate the iF, the IMPACT 2002 model used to determine the intake fractions includes 11 physico-chemical properties as well as 105 fate and exposure parameters. However, these input parameters do not necessarily have the same contribution to the iF uncertainty. Furthermore, depending on the chemical release in the environment, the input parameters contributing to the uncertainty can be different. The combination of sensitivity and uncertainty into an importance analysis allows determining the major sources of uncertainty. The organic chemicals included in the National Pollutant Release Inventory from Environment Canada and those included in the set used to determine the spatial variability were considered. First, the statistical distributions of the physico-chemical properties of these chemicals and of the fate and exposure parameters were determined using the

Kolmogorov-Smirnov statistical test. The importance analysis was then performed for air, water and soil emissions. A statistical cluster analysis was conducted on the importance analysis results in order to group chemicals depending on the most important input parameters. For the three emission scenarios (air, water and soil), 3 groups were identified, each including different organic chemicals. For air emissions, the input parameters that contributed the most to the iF uncertainty were the rainfall rate, half-life values in air and water, area of soil compartment and the octanol-water partition coefficient. For a chemical release into water, the most important parameters were the Henry's constant, half-life values in air and water and the octanol-water partition coefficient. For an emission into soil, it was the rainfall rate, half-life value in water, Henry's constant and octanol-water partition coefficient that contributed the most to the uncertainty of the iF. Depending on the release compartment and chemical properties (dominant exposure pathways and environmental partitioning), results revealed the parameters that should be evaluated in a more accurate manner when assessing the intake fraction.

The seasonal variability of the intake fraction is caused by the variation of the input parameters used in a multimedia and multi-pathways model as a function of the season of emission. For instance, the temperature, rainfall rate as well as physico-chemical properties such as partition coefficients can vary with seasons. Only the parameters found to be the most important following the importance analysis were varied with the summer and winter seasons. Hence, the temperature, rainfall rate, octanol-water partition coefficient, Henry's constant and half-lives in air and water were calculated for summer and winter conditions. The temperature and rainfall rate were determined from Environment Canada. The octanol-water partition coefficient and Henry's constant for summer and winter seasons were evaluated using an integration of the Van't Hoff equation. The half-life values in air and water were calculated assuming that the degradation rate coefficient doubles with every 10°C increase in temperature. Two season-specific models for summer and winter seasons were then created based on the Canadian nonspatial version of the IMPACT 2002 model that assumes a default temperature of 25°C. For some emissions into air and water, results indicated that the iF calculated for winter was up to one or two orders of magnitude higher than the one calculated for 25°C. In addition, the intake fractions for summer and winter were also calculated for the global context using the USEtox multimedia model that was developed based on a consensus between different existing multimedia models. This allowed determining seasonal variability for both the Canadian and global contexts. Results indicated that

seasonal variability was more important for a country such as Canada where extreme conditions are observed between summer and winter conditions. Because the ranking between chemicals was maintained as the season of emission changed, it can be concluded that seasonal variability is not relevant within a comparative context such as LCA. However, this difference is expected to be significant when comparing the magnitude of human toxicity impacts with other impact categories contributing to human health damages.

This thesis allowed developing an approach to identify the uncertainty of the intake fraction caused by the fate and exposure parameters used in a multimedia model. In some cases, this uncertainty can be reduced by using a spatially or seasonally-differentiated model. Furthermore, this thesis indicated that, depending on the chemical released and the emission compartment, the uncertainty of the iF does not arise from the same fate and exposure parameters.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	V
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	X
TABLE DES MATIÈRES	XIV
LISTE DES TABLEAUX.....	XVIII
LISTE DES FIGURES	XX
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXII
AVANT-PROPOS	XXIII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	3
1.1 Analyse du cycle de vie (ACV) et évaluation de l'impact du cycle de vie (AICV)	3
1.2 Catégorie d'impact « toxicité humaine » et notion de fraction prise (iF)	6
1.2.1 Avantages et limites scientifiques de l'iF	8
1.3 Modèles de prédiction de la fraction prise	9
1.3.1 CalTOX	10
1.3.2 GLOBOX	11
1.3.3 USES-LCA.....	11
1.3.4 USEtox	12
1.3.5 IMPACT 2002.....	13
1.4 Incertitude de la fraction prise.....	17
1.4.1 Variabilité spatiale de l'iF	19
1.4.2 Variabilité temporelle de l'iF	22

1.4.3	Incertitude de l'iF liée aux données mesurées et estimées.....	23
CHAPITRE 2 PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES TRAVAUX.....		26
2.1	Hypothèse de recherche et objectifs.....	26
2.1.1	Hypothèse de recherche	26
2.1.2	Objectifs	26
2.2	Présentation des manuscrits	27
2.3	Méthodologie générale	28
2.3.1	Évaluation de la variabilité spatiale de la fraction prise (Manuscrit 1).....	30
2.3.2	Évaluation de la contribution des paramètres intrants à l'incertitude de la fraction prise (Manuscrit 2)	41
2.3.3	Évaluation de la variabilité saisonnière de la fraction prise (Manuscrit 3).....	47
CHAPITRE 3 COMPARAISON DE LA VARIABILITÉ SPATIALE DE LA FRACTION PRISE POUR 3 RÉOLUTIONS SPATIALES.....		51
3.1	Présentation du premier manuscrit.....	51
3.2	Spatial variability of intake fractions for Canadian emission scenarios: A comparison between three resolution scales	51
3.2.1	Abstract	51
3.2.2	Introduction	52
3.2.3	Materials and Methods	54
3.2.4	Results and Discussion.....	58
3.2.5	Acknowledgments.....	66
3.2.6	Supporting information	67
3.2.7	Brief.....	67
3.2.8	References	67

CHAPITRE 4 INCERTITUDE DES PARAMÈTRES LORS DE L'ÉVALUATION DE LA FRACTION PRISE: UNE ANALYSE D'IMPORTANCE PAR COMPOSÉ CHIMIQUE 71

4.1	Présentation et lien avec le premier manuscrit.....	71
4.2	Parameter uncertainty for human health intake fractions: A chemical-dependent importance analysis	71
4.2.1	Abstract	71
4.2.2	Introduction	72
4.2.3	Materials and Methods	75
4.2.4	Results and Discussion.....	81
4.2.5	Acknowledgment	92
4.2.6	Supporting Information	92
4.2.7	Brief.....	92
4.2.8	References	92

CHAPITRE 5 ANALYSE DE LA VARIABILITÉ SAISONNIÈRE DE LA FRACTION PRISE 97

5.1	Présentation et lien avec le premier et le deuxième manuscrit	97
5.2	Evaluating the relevance of seasonal differentiation of human health intake fractions in life cycle assessment	98
5.2.1	Abstract	98
5.2.2	Keywords	99
5.2.3	Introduction	99
5.2.4	Materials and methods	101
5.2.5	Results and discussion.....	107
5.2.6	Conclusion.....	112
5.2.7	Acknowledgment	112

5.2.8 References	112
CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE	116
CONCLUSION	121
Contribution	121
Recommandations et perspectives	122
BIBLIOGRAPHIE	125
ANNEXE1 – 4 ^E MANUSCRIT : « ASSESSING REGIONAL INTAKE FRACTIONS IN NORTH AMERICA »	139

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Paramètres de devenir et d'exposition recherchés pour chacune des résolutions spatiales.	32
Tableau 2.2 Liste des substances considérées pour l'étude et l'analyse de la variabilité spatiale de la fraction prise ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques (Mackay et al., (2006)).	39
Tableau 2.3 Distributions statistiques des propriétés physico-chimiques (Mackay et al., 2006; SRC, 2010; MacLeod, 2002; Charles, 2004).	43
Tableau 3.1 Main fate and exposure parameters for the spatial resolution scales.	57
Tableau 4.1 Distributions attributed to the 105 landscape and exposure parameters. Specific distribution parameters are shown (lognormal distribution: median; geometric standard deviation; normal distribution: mean; standard deviation; Weibull distribution: shape; scale). 1: Distribution from Manneh et al. (28); 2: Distribution from MacLeod et al. (24).	77
Tableau 4.2 Distributions attributed to the 11 physico-chemical properties for a sub-set of 15 chemicals. Specific distribution parameters are shown (lognormal distribution: median; geometric standard deviation; normal distribution: mean; standard deviation; Weibull distribution: shape; scale. Pareto distribution: shape; scale). MW: molecular weight; K _{OW} : octanol/water partition coefficient; H: Henry's constant; t _{1/2a} : half-life in air; t _{1/2w} : half-life in water; t _{1/2d} : half-life in sediment; t _{1/2v} : half-life in vegetation; t _{1/2ss} : half-life in soil surface; t _{1/2sr} : half-life in soil root; t _{1/2sv} : half-life in soil vadose; BCF: bioconcentration factor). 1: Distribution from Mackay et al. and SRC (34, 35), 2: Default distribution from MacLeod or Charles (36, 38).	79
Tableau 4.3 Parameters with the highest contribution to the iF's uncertainty for emissions to air, water and soil and for different chemical partitioning behavior and dominant exposure pathways. Uncertainty ranges for iFs are also presented. (K _{OW} : octanol-water partition coefficient; A _{soil} : area of soil compartment; R: rainfall rate; t _{1/2a} : half-life in air; t _{1/2w} : half-life in water; H: Henry's constant).	91
Tableau 5.1 Physico-chemical properties of the chemicals considered for 25°C and for summer (s) and winter (w) seasons for the Canadian nonspatial version of IMPACT 2002. Properties	

at 25°C were taken from Mackay et al. (2006). Sources of data used to determine the ΔH and $d\ln H/d(1/T)$ factors: 1- Dewulf et al. (1999); 2-assumed excess enthalpy in octanol; 3-assumed excess enthalpy in octanol and water; 4-Bahadur et al. (1997); 5- Sander (1999); 6-National Institute of Standards and Technology (2008).105

Tableau 5.2 Summer and winter iFs compared to iFs calculated at 25°C for different sensitivity analyses scenarios S1 to S4 (air emissions). #: Chemical number (refer to Tableau 5.1); Base: base case scenario; S1: Excess enthalpy in octanol of -10 kJ/mole; S2: Excess enthalpy in water of +25 kJ/mole; S3: rate constant increase factor of 1.25 for each 10°C increase in temperature; S4: rate constant increase factor of 4 for each 10°C increase in temperature.....111

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Les quatre phases de l'analyse du cycle de vie (ISO, 1997).....	4
Figure 2.2 Les 14 catégories d'impact selon la méthode IMPACT 2002+ (Jolliet, O., et al., 2003).	6
Figure 2.3 Chaîne de cause à effet pour la détermination du facteur de caractérisation pour la catégorie d'impact « toxicité humaine ».	7
Figure 2.4 Compartiments environnementaux et échanges pris en compte dans le modèle IMPACT 2002 (Margni, 2003).	15
Figure 2.1 Méthodologie générale adoptée pour les travaux de la thèse.	29
Figure 2.2 Représentation des écozones, provinces et sous-bassins versants canadiens (cartes recherchées des Ressources Naturelles du Canada (2003) et superposées à l'aide d'un système d'information géographique).....	31
Figure 2.3 Répartition de la population au Canada.	33
Figure 2.4 Distribution de l'eau douce au Canada.....	34
Figure 2.5 Direction de l'écoulement des eaux de surface dans les sous-bassins entourant le fleuve Saint-Laurent.	34
Figure 2.6 Répartition de la production de bœufs.	35
Figure 2.7 Superposition des cartes des sous-bassins, zones côtières et mailles d'air (carte des sous-bassins recherchée de RNCAN (2003), cartes des zones côtières et mailles d'air recherchées du blog RUIG (Schwarzer, 2005); les 3 cartes ont été ensuite superposées avec ArcView (ESRI, 2006)).....	36
Figure 3.1 Four resolutions of the Canadian multimedia and multi-pathways fate and exposure models: a) non-spatial single box model and spatially resolved models based on b) ecozones, c) provinces and d) sub-watersheds.	55
Figure 3.2 Intensity of the iF as a function of Canadian emission locations for formaldehyde. For each zone of emission, the iF represents the intake over the entire world resulting from that emission location.....	59

Figure 3.3 Box-plots and coefficients of variation (CV) of iFs calculated for emissions of organic substances (1 to 7) into water and for the following three spatial resolutions: ecozones (eco), provinces (prov) and sub-watersheds (subw). iFs obtained by Bennett and colleagues (Ben) are also shown.	61
Figure 3.4 Box-plots and coefficients of variation (CV) of iFs calculated for emissions of organic substances (1 to 8) into air and for the following three spatial resolutions : ecozones (eco), provinces (prov) and sub-watersheds (subw). iFs obtained by Bennett and colleagues (Ben) are also shown.	63
Figure 3.5 Comparison between the iFs calculated with the Canadian (CAN) sub-watersheds model and the ones calculated with the North American (NA) sub-watersheds model, both for Canadian emissions into water.	64
Figure 3.6 Comparison of the nonspatial iFs (ingestion pathway) to the spatial ones obtained from the sub-watersheds, ecozones and provinces models for water emissions (left) and for air emissions (right).....	65
Figure 4.1 Importance of the model inputs I (105 landscape/exposure parameters and 11 physico-chemical properties) for a) air, b) water and c) soil emissions. For each cluster, the mean importance of a parameter is shown.....	86
Figure 4.2 Number of chemicals for each range of GSD ² , for emissions into a) air, b) water and c) soil.	88
Figure 5.1 Summer and winter iFs in comparison with iFs calculated at 25°C for emissions into a) air and b) water (IMPACT 2002 model).....	109
Figure 5.2 Summer and winter iFs in comparison with iFs calculated at 25°C for emissions into a) air and b) water (USEtox model).	109

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACV	Analyse du cycle de vie
ACVI	Évaluation de l'impact du cycle de vie
BCF	Facteur de bioconcentration ($\text{kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{poissons}}$)
CIRAIG	Centre interuniversitaire de recherche sur le cycle de vie des produits, procédés et services
DALY	«Disability adjusted life years». Nombre d'années perdues du à la maladie ou à la mortalité. (Années)
ΔH_{ow}	Enthalpie standard de partition entre les phases octanol et eau (J. mole^{-1})
FC	Facteur de caractérisation
GSD	« Geometric standard deviation »
H	Constante d'Henry ($\text{Pa.m}^3.\text{mole}^{-1}$)
iF	Fraction prise ou « intake fraction » (Adimensionnelle)
K_{ow}	Coefficient de partition octanol/eau ($L_{\text{eau}}/L_{\text{octanol}}$)
LCA	« Life cycle assessment »
MW	Masse moléculaire (g/mole)
SIG	Système d'information géographique
$t_{1/2a}$	Temps de demi-vie dans l'air (h)
$t_{1/2w}$	Temps de demi-vie dans l'eau (h)
$t_{1/2d}$	Temps de demi-vie dans les sédiments (h)
$t_{1/2v}$	Temps de demi-vie dans la végétation (h)
$t_{1/2ss}$	Temps de demi-vie dans le sol de surface (h)
$t_{1/2sr}$	Temps de demi-vie dans la racine du sol (h)
$t_{1/2sv}$	Temps de demi-vie dans la zone vadose du sol (h)

AVANT-PROPOS

Les travaux de doctorat ont donné lieu à plusieurs manuscrits ainsi qu'à des communications présentées dans le cadre de diverses conférences. L'ensemble de ces manuscrits et communications scientifiques est résumé dans le tableau suivant.

Tableau A.P. 1 Manuscrits et communications générés par les travaux de cette thèse

Type	Détails	Date
Manuscrit	Humbert, S., Manneh, R., Shaked, S., Horvath, A., Deschênes, L., Jolliet, O., Margni, M. <i>Assessing regional intake fractions in North America</i> . Science of the Total Environment , 407 (17), 4812-4820.	2009
Manuscrit	Manneh, R., Margni, M., Deschênes, L. <i>Spatial variability of intake fractions for Canadian emission scenarios: A comparison between three resolution scales</i> . Environmental Science & Technology , 44 (11), 4217-4224.	2010
Manuscrit	Manneh, R., Margni, M., Rosenbaum, R., Deschênes, L. <i>Parameter uncertainty for human health intake fractions: A chemical-dependent importance analysis</i> . Soumis à Environmental Science & Technology .	2011
Manuscrit	Manneh, R., Margni, M., Deschênes, L. <i>Evaluating the relevance of seasonal differentiation of human health intake fractions in life cycle assessment</i> . Soumis à Chemosphere .	2011
Conférence	Manneh, R., Samson, R., Deschênes, L. <i>Développement de facteurs de caractérisation pour le contexte canadien pour l'évaluation des impacts écotoxicologiques et toxicologiques dans le cadre d'une analyse du cycle de vie</i> . Présentée au 10 ^{ème} colloque Chapitre Saint-Laurent, Québec, Canada .	2006
Conférence	Manneh, R., Margni, R., Samson, R. et Deschênes, L. <i>Development of regionalized characterization factors for the assessment of ecotoxicity/human toxicity impacts</i> . Présentée à la conférence de la Society of Environmental Toxicology and Chemistry Europe, Porto, Portugal .	2007

Tableau A.P.1 Manuscrits et communications générés par les travaux de cette thèse (suite)

Type	Détails	Date
Conférence	Manneh, R., Lalande, J., Margni, R., Samson, R., Deschênes, L. <i>Développement de facteurs de caractérisation spécifiques au contexte canadien pour l'évaluation des impacts sur l'écotoxicité et la toxicité humaine</i> . Présentée au 11 ^{ème} colloque du Chapitre Saint-Laurent, Rimouski, Canada .	2007
Conférence	Manneh, R., Margni, R., Samson, R. et Deschênes, L. <i>Développement de facteurs de caractérisation spécifiques au contexte canadien pour l'évaluation des impacts sur l'écotoxicité et la toxicité humaine</i> . Présentée au 3 ^{ème} forum canadien sur l'analyse du cycle de vie des produits et services Montréal, Canada .	2007
Conférence	Manneh, R., Margni, M., Shaked, S., Schwarzer, S., Humbert, S., Joliet, O., Horvath, A., Deschênes, L. <i>Assessment of the spatial variability and determination of the optimal regional scale for human toxicity impacts linked to a Canadian emission</i> . Présentée à la conférence de la Society of Environmental Toxicology and Chemistry North America, Milwaukee, USA .	2007
Conférence	Manneh, R., Margni, M., Rosenbaum, R., Samson, R., Deschênes, L. <i>Development of regionalized characterization factors to assess toxicity impacts linked to a Canadian emission</i> . Présentée au 2 ^{ème} séminaire international sur la société et les matériaux, Nantes, France .	2008
Conférence	Manneh, R., Margni, M., Rosenbaum R., Deschênes, L. <i>Spatial variability and optimal regional scale for intake fractions linked to a Canadian emission</i> . Présentée à la IX ^{ème} conférence sur l'analyse du cycle de vie, Boston, USA .	2009

Tableau A.P.1 Manuscrits et communications générés par les travaux de cette thèse (suite)

Type	Détails	Date
Conférence	Manneh, R., Margni, M., Rosenbaum, R., Deschênes, L. <i>Spatial variability and optimal regional scale for intake fractions linked to a Canadian emission</i> . Présentée au forum de régionalisation, Zurich, Suisse .	2009
Conférence	Manneh, R., Margni, M., Rosenbaum, R., Deschênes, L. (2010). <i>Exploring sources of uncertainty for toxicity assessment in LCA</i> . Présentée au 4 ^{ème} forum sur la gestion du cycle de vie des produits et services, Montréal, Canada .	2010
Affiche	Manneh, R., Margni, R., Samson, R., Deschênes, L. <i>Assessment of the spatial variability and determination of the optimal regional scale for human toxicity impacts linked to a Canadian emission</i> . Présentée à la conférence de la Society of Environmental Toxicology and Chemistry Europe, Varsovie, Pologne .	2008
Affiche	Manneh, R., Margni, M., Rosenbaum, R., Deschênes, L. <i>Spatial and temporal differentiation in life cycle impact assessment: A tool for reducing uncertainty?</i> Présentée au 8 ^{ème} congrès mondial de génie chimique, Montréal, Canada .	2009

INTRODUCTION

L'analyse du cycle de vie est utilisée afin de caractériser les impacts potentiels que représentent un produit, service ou procédé sur l'environnement. Ces impacts peuvent être classifiés sous diverses catégories, dont la toxicité humaine. L'impact sur la santé humaine est calculé en utilisant la notion de fraction prise ou « intake fraction » (iF), qui représente la fraction d'un contaminant émis qui est prise par la population globale. Comme il est difficile de quantifier ces impacts pour chaque contaminant émis et pour chaque scénario d'émission, des modèles multimédias de devenir et à multiples voies d'exposition sont développés et utilisés afin de calculer l'impact potentiel qu'a une émission sur la santé humaine. Ces modèles prennent en compte divers paramètres environnementaux de devenir et d'exposition au contaminant, qui ont chacun leur propre incertitude. Ainsi, l'impact potentiel, et plus spécifiquement la fraction prise, sont-ils incertains; l'incertitude provenant, entre autres, du fait que les paramètres de devenir et d'exposition varient en fonction du lieu et de la saison d'émission: ceci cause, respectivement, une variabilité naturelle spatiale et saisonnière dans les valeurs de la fraction prise. Pennington, Margni, Ammann et Joliet (2005) ont montré pour des émissions européennes de polluants que la fraction prise pouvait être sur ou sous-estimée de 2 à 3 ordres de grandeur lorsqu'un modèle non spatialisé était utilisé. Une autre étude a été réalisée portant sur l'influence de la localisation d'émission sur la fraction prise pour des émissions dans l'air de 4 contaminants et pour des émissions au continent nord-américain (MacLeod, M., et al., 2004). Par contre, aucune étude n'a comparé différentes échelles de résolutions spatiales; d'ailleurs, celle à privilégier demeure encore inconnue. De plus, pour la catégorie d'impact toxicité humaine, aucune étude n'a encore été réalisée quant à la variabilité saisonnière des paramètres de devenir et d'exposition et, par conséquent, de la fraction prise. Aussi, la mesure en soi de ces paramètres est incertaine jusqu'à un certain point, comme ils sont parfois mesurés avec imprécision, estimés ou extrapolés à partir d'autres valeurs. Des études ont déjà été réalisées afin de déterminer la sensibilité de la fraction prise vis-à-vis ces paramètres et leur contribution à l'incertitude (Hertwich, McKone, & Pease, 1999; Hollander, Pistocchi, Huijbregts, Ragas, & van de Meent, 2009). Par contre, aucune étude n'a encore été réalisée visant à regrouper un large set de contaminants organiques selon les paramètres de devenir et d'exposition qui contribuent le plus à l'incertitude de la fraction prise. Ainsi, pouvoir déterminer les paramètres qui contribuent le plus à cette incertitude, selon le

contaminant émis, permettrait-il de concentrer les efforts sur ces paramètres les plus importants et de réduire, par conséquent, l'incertitude de la fraction prise.

Face à cette problématique, l'originalité de cette thèse réside dans la quantification de la variabilité spatiale et saisonnière de la fraction prise et la détermination de la contribution des paramètres de devenir et d'exposition à l'incertitude de la fraction prise par une analyse d'importance pour un set de contaminants organiques. Ainsi, la variabilité spatiale est-elle déterminée pour 3 différentes résolutions géographiques (écozones, provinces et sous-bassins versants), la variabilité saisonnière pour 2 saisons (été et hiver) et l'analyse d'importance pour 11 propriétés physico-chimiques et 105 paramètres de devenir et d'exposition (données géographiques, hydrologiques, météorologiques et démographiques).

À l'issue de cette thèse, il est possible de conclure quant à l'utilisation des écozones, provinces et sous-bassins versants comme résolutions spatiales dans un modèle multimédia de devenir et d'exposition. L'hypothèse de la nécessité d'une différenciation saisonnière est aussi testée. Finalement, il est possible de déterminer les paramètres intrants qui contribuent le plus à l'incertitude de la fraction prise, selon le composé chimique qui est émis dans l'environnement.

Le premier chapitre de la thèse présente la revue de littérature qui a permis d'aboutir à l'hypothèse de recherche. Le second chapitre s'attarde sur l'hypothèse de recherche, les objectifs visés ainsi que la méthodologie générale. Les chapitres 3, 4 et 5 présentent les trois manuscrits à l'issue de la thèse. Une discussion générale des résultats obtenus des trois publications est présentée au chapitre 6, suivie des contributions et recommandations.

CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre s'articule autour des axes abordés dans la présentation de la problématique concernant l'incertitude des impacts potentiels sur la santé humaine et plus spécifiquement l'incertitude causée par :

- 1) la variabilité naturelle spatiale et saisonnière des paramètres intrants dans un modèle multimédia et à multiples voies d'exposition;
- 2) les données de mesure de ces paramètres intrants.

Cette revue de littérature débute par la définition de plusieurs concepts qui aident à mieux comprendre le concept de potentiel d'impact sur la santé humaine. Ensuite, les diverses sources d'incertitude de l'impact potentiel sont présentées et les travaux réalisés dans la littérature critiqués pour mieux ressortir l'originalité de la présente thèse.

1.1 Analyse du cycle de vie (ACV) et évaluation de l'impact du cycle de vie (AICV)

L'analyse du cycle de vie (ACV) est une méthode développée pour évaluer les impacts environnementaux potentiels associés à un produit, service ou procédé. L'expression « cycle de vie » inclut toutes les étapes de vie d'un produit, de l'extraction des ressources au recyclage et gestion des déchets comme l'exprime bien le concept « du berceau au tombeau » (Hertwich, Pennington, & Bare, 2002).

Selon l'Organisation internationale de normalisation (ISO) (1997), l'ACV se compose de 4 phases, tel qu'indiqué à la Figure 1.1 :

- la première phase sert à définir le but de l'étude et à décrire le système étudié;
- la deuxième phase consiste à collecter et analyser des données d'inventaire associées à chaque procédé inclus dans le cycle de vie;
- la troisième phase permet d'évaluer les impacts environnementaux potentiels associés aux émissions de l'inventaire;

- la quatrième phase ou phase de l'interprétation évalue l'étude afin d'aboutir à des conclusions appropriées et par la suite essayer de trouver les recommandations y relatives.

Il est à noter que l'analyse du cycle de vie est une méthode itérative et la phase de l'interprétation peut donc engendrer un changement au niveau d'une des phases précédentes.

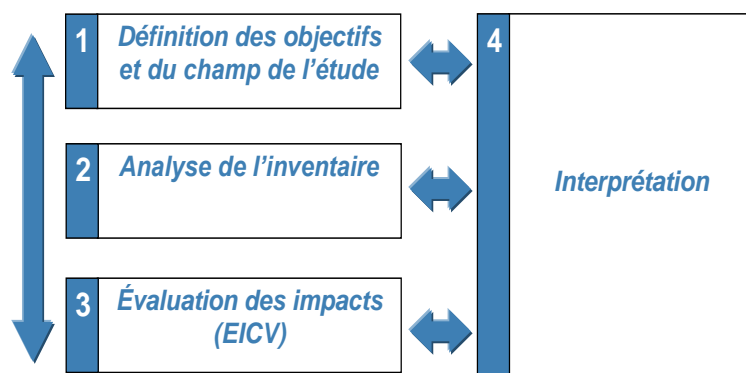


Figure 2.1 Les quatre phases de l'analyse du cycle de vie (ISO, 1997).

Cette thèse s'attarde sur la troisième phase de l'ACV, à savoir l'évaluation de l'impact du cycle de vie (ACVI). Cette phase vise à évaluer les impacts potentiels associés aux émissions de contaminants résultant du cycle de vie d'un produit.

Selon ISO (2000) L'ACVI se compose de :

- deux éléments obligatoires, à savoir la classification et la caractérisation;
- trois éléments facultatifs, à savoir la normalisation, le groupement et la pondération.

La classification consiste en la répartition des données d'inventaire dans les catégories d'impact, telles le réchauffement climatique, l'acidification, l'eutrophisation ou encore la catégorie sur laquelle se base la présente étude, à savoir la toxicité humaine.

La caractérisation se distingue par le calcul d'indicateurs de catégories pour chaque catégorie d'impact et pour chacune des substances émises. Un facteur de caractérisation est établi à partir d'un modèle de caractérisation utilisé pour convertir les résultats d'analyse de l'inventaire du cycle de vie en unité commune d'indicateur de catégorie. Le calcul du facteur de caractérisation se fait par le biais de modèles présentés et critiqués dans les sections qui suivent.

Le premier élément facultatif, la normalisation, calcule l'ordre de grandeur des indicateurs de catégories par rapport à une information de référence.

Quant au groupement, il se caractérise par l'étape qui assigne les catégories d'impact à des groupes similaires d'impact ou leur donne un ordre hiérarchique.

Finalement, la pondération convertit les indicateurs de catégories à une échelle commune pour en faire une agrégation à un indicateur unique, à titre d'exemple.

L'impact est déterminé selon un chemin dénommé chaîne cause à effet lequel représente l'effet causé par une émission d'un certain contaminant. Les effets peuvent être primaires (niveau problème ou encore « midpoint ») ou secondaires (niveau dommage). Il existe plusieurs méthodes d'ACVI développées pour un contexte géographique spécifique et pour lesquelles les modèles de caractérisation ou catégories d'impact considérées peuvent différer. EDIP (Dreyer, Niemann, & Hauschild, 2003) et TRACI (Bare, Norris, Pennington, & McKone, 2003) sont des exemples de méthodes ÉICV qui s'arrêtent au niveau problème. La méthode Eco-Indicateur 99 (Goedkoop, Muller-Wenk, Hofstetter, & Spriensma, 1999) est orientée dommage et se veut plus facile d'interprétation. Certaines méthodes combinent les deux approches, telle la méthode IMPACT 2002+ (Joliet, O., et al., 2003). Plusieurs catégories d'impact existent au niveau problème, tel qu'illustré à la Figure 1.2. Les catégories d'impact au niveau problème peuvent se regrouper en 4 catégories de dommage, à savoir la santé humaine, la qualité des écosystèmes, le changement climatique et la disparition des ressources.

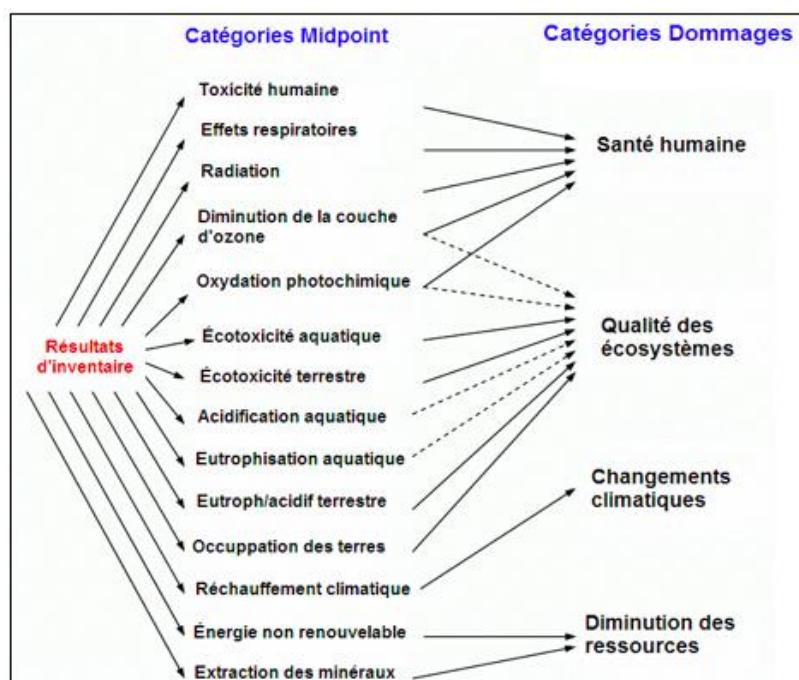


Figure 2.2 Les 14 catégories d'impact selon la méthode IMPACT 2002+ (Jolliet, O., et al., 2003).

1.2 Catégorie d'impact « toxicité humaine » et notion de fraction prise (iF)

Pour la catégorie d'impact « toxicité humaine », le facteur de caractérisation au niveau dommage est exprimé en DALY/kg_{émis}, l'unité du DALY représentant le nombre d'années perdues à cause de la maladie ou mortalité. Au niveau problème, il est exprimé en kg de chloroéthylène émis dans l'air par kg de contaminant émis, le chloroéthylène étant la substance de référence pour la toxicité humaine. L'impact potentiel étant déterminé par la multiplication du facteur de caractérisation par la quantité de contaminant émise, il est de la sorte exprimé en DALY au niveau dommage et en kg de chloroéthylène émis dans l'air au niveau problème.

Le facteur de caractérisation est déterminé en utilisant le devenir, l'exposition et l'effet du contaminant (se référer à la Figure 1.3).

Le devenir ou le sort du contaminant se compose essentiellement du transport du contaminant dans l'environnement, notamment dans les compartiments air, eau, sol et végétation. Le devenir est exprimé en unité de temps (Jolliet, O., et al., 2003).

L'exposition consiste à mesurer et modéliser l'ordre de grandeur, la fréquence ainsi que la durée de contact entre un certain contaminant et une population donnée. De manière générale, le contact se fait via trois chemins : à travers l'inhalation, l'ingestion ainsi que le contact par la peau (McKone & Mitchell, 2002). L'inhalation se fait dans un environnement intérieur comme extérieur alors que l'ingestion consiste en la prise du contaminant à travers la consommation d'eau, d'aliments agricoles (fruits et légumes) et animaliers (poisson, œufs, lait, viande de volaille, de bœuf, de porcs, d'agneaux/moutons) (Jolliet, O., et al., 2003).

L'effet du contaminant sur la population est exprimé par le produit du risque et la sévérité (conséquence que représente ce risque).

$$\frac{\text{IMPACT}}{\text{Émission}} = \frac{\text{Distribution de masse}}{\text{Émission}} \times \frac{\text{Prise}}{\text{Distribution de masse}} \times \frac{\text{Incidence}}{\text{Prise}} \times \frac{\text{Conséquence}}{\text{Incidence}}$$

Facteur de caractérisation (DALY/kg) **Devenir (h)** **Exposition (1/h)** **Risque (incidence/kg)** **Sévérité (DALY/incidence)**

Figure 2.3 Chaîne de cause à effet pour la détermination du facteur de caractérisation pour la catégorie d'impact « toxicité humaine ».

Le produit du devenir et de l'exposition constitue la fraction prise représentant la fraction du contaminant émis dans l'environnement qui est éventuellement prise par la population par inhalation, ingestion ou contact avec la peau. Cette fraction est couramment appelée « intake fraction » (iF). L'équation 1.1 montre la définition de la fraction prise, selon Bennett, D., et al. (2002). L'iF dépend de plusieurs facteurs dont les propriétés physico-chimiques du polluant, la localisation de l'émission, les conditions environnementales, la route d'exposition, la localisation de réception et les caractéristiques de la population (Bennett, Margni, McKone, & Jolliet, 2002). À titre d'exemple, si un contaminant volatil est émis dans un auditorium achalandé, la fraction inhalée par la population serait plus grande que si le contaminant est émis dans un auditorium vide. D'autre part, selon Bennett et al., (2002), si deux contaminants volatils sont émis dans une même zone d'air, celui possédant la plus courte durée de vie pourrait présenter une fraction prise plus faible.

Équation 1.1

$$iF(\text{adimensionnelle}) = \frac{\sum_{\text{individu, temps}} \text{quantité de polluant prise par un individu}}{\text{quantité de polluant émise dans l'environnement}}$$

1.2.1 Avantages et limites scientifiques de l'iF

La fraction prise, utilisée en ACV ou en risque comparatif, est une mesure compréhensible, transparente et simple entre l'émission d'une substance et l'exposition de la population à cette substance. L'iF est adimensionnelle et est exprimée en terme de fraction, ce qui facilite la comparaison des résultats obtenus par les chercheurs et praticiens, l'interprétation de l'iF elle-même ainsi que l'évaluation de sa plausibilité.

Il convient de signaler que l'iF peut être déterminée à partir de données mesurées ou de modèles multimédia de devenir et à multiples voies d'exposition.

Comme l'indique l'équation 1.1, la fraction prise est définie comme étant la somme des iFs individuelles, voire l'addition des iFs pour la population potentiellement exposée et pour les générations actuelles et futures. Cependant, l'exposition des individus appartenant à différentes sous-populations n'est pas identique mais l'approche courante utilisée dans les modèles multimédia suppose que la population est uniforme, autrement dit représentée par un individu défini par certaines caractéristiques tel le poids corporel.

La fraction prise est aussi couramment exprimée comme étant une fraction prise « totale », soit la somme des fractions prises pour chaque voie d'exposition (p.ex. l'inhalation et l'ingestion). Par contre, il s'avère parfois utile de désagréger la fraction prise selon la voie d'exposition afin de déceler, entre autres, les voies d'exposition dominantes pour un certain composé (Bennett et al., 2002).

Selon Bennett et al. (2002), une des limites de l'iF est son incertitude due au manque de données physico-chimiques fiables concernant plusieurs composés chimiques. L'incertitude peut aussi provenir de la variabilité naturelle des paramètres environnementaux de devenir et d'exposition. À cet effet, la section 1.4 détaille le concept d'incertitude de l'iF lequel est traité dans les manuscrits 1, 2 et 3 de la présente thèse.

La section qui suit présente les divers modèles multimédia et à multiples voies d'exposition, utilisés pour calculer la fraction prise.

1.3 Modèles de prédiction de la fraction prise

Les polluants diffèrent par la distance qu'ils peuvent parcourir avant de se transformer et par la vitesse à laquelle ils font leur parcours. La littérature a indiqué un manque de données pour la plupart des produits de commerce, ce qui nécessite l'utilisation de modèles afin de prédire le devenir environnemental de la substance, son transport, sa bioaccumulation ainsi que son exposition (Arnot, Mackay, & Webster, 2006). Les modèles multimédias ont été conçus pour évaluer le devenir des substances dans l'environnement. Ils simulent le transfert des substances entre plusieurs compartiments. Ces modèles sont des modèles mathématiques relativement simples par rapport à la complexité de l'environnement et de la chimie des substances organiques. Ils calculent la distribution des substances entre les différents compartiments de l'environnement et en estiment la persistance et le potentiel de transport (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques [INERIS], 2004). Dans les modèles, un milieu est représenté par un compartiment. La façon la plus simple de décrire l'ensemble de l'environnement est de considérer qu'il contient trois compartiments: l'air, l'eau et le sol. Pour obtenir une représentation plus détaillée, d'autres compartiments peuvent être ajoutés : les sédiments, les particules dans l'air, les particules dans l'eau, les végétaux, les organismes vivants. Il est aussi parfois souhaitable de subdiviser certains compartiments et de procéder à la différenciation des sols terrestres et aquatiques selon leur type tels les sols de surface et les sols profonds, les sols agricoles et les sols forestiers ou urbains, les eaux douces et les eaux marines. En fait, il est possible de définir autant de compartiments que le nécessitent les objectifs du modèle et que le permettent les données disponibles. Chaque compartiment est défini suivant sa taille, ses propriétés physiques et chimiques et les relations qui le relient aux autres compartiments et par lesquelles les transferts de polluants sont rendus possibles.

Un modèle peut exister sous deux versions : non spatialisée et spatialisée. Par exemple, si le modèle inclut une zone Canada et une zone monde, la version non spatialisée considérerait uniquement les échanges entre la « boîte » canadienne et le monde. Si le modèle inclut une zone Canada divisée en bassins versants, la version spatialisée inclurait les échanges entre le Canada et le monde mais aussi les échanges entre les différents bassins versants canadiens. La section

1.4.1.1 ainsi que les travaux de cette thèse démontrent l'importance de l'utilisation d'un modèle spatialisé.

Quelle que soit la simplicité du modèle escompté par la présente étude, quatre groupes de processus demeurent impératifs et sont pris en compte pour la modélisation du devenir. Ces processus sont l'émission, la dégradation et la transformation, les échanges entre les milieux et le transport.

Certains modèles multimédia s'arrêtent à la prédiction du devenir du contaminant et sont utilisés pour évaluer le risque toxicologique que représentent les contaminants. Des exemples de pareils modèles sont BETR (MacLeod, M., et al., 2004), BasinBOX (Hollander, Huijbregts, Ragas, & van de Meent, 2006) et ChemCAN (Woodfine, MacLeod, & Mackay, 2002). Ce dernier est un modèle multimédia utilisé pour évaluer le devenir d'une émission faite au Canada. ChemCAN est un modèle de fugacité à plusieurs milieux et est destiné à évaluer la répartition de produits chimiques dans ces milieux. Ce modèle subdivise le Canada en 24 régions; pour chaque région, diverses données environnementales sont collectées pour obtenir le devenir environnemental des substances polluantes.

Cependant, d'autres modèles incorporent aussi l'exposition de la population au polluant.

La fraction prise dépend directement du devenir et de l'exposition. Ainsi, une revue critique des modèles multimédias de devenir et à multiples voies d'exposition est-elle présentée.

1.3.1 CalTOX

L'un des modèles multimédias de devenir et d'exposition utilisé pour l'évaluation du risque toxicologique est CalTOX. Ce modèle, basé sur le principe de la fugacité, représente un environnement composé de sept compartiments, à savoir l'air, l'eau de surface, la végétation, les sédiments et le sol; ce dernier étant composé de la zone surface, zone racine et zone vadose. Chacun des compartiments est décrit suivant sa masse totale, son volume total ainsi que la masse de ses trois phases solide, liquide et gazeuse. L'hypothèse émise suppose que chaque compartiment possède une concentration uniforme. En outre, ce modèle inclut un seul compartiment atmosphérique et présume une densité de population uniforme. CalTOX calcule des facteurs de transfert en supposant que le polluant est transporté vers un autre compartiment ou sera transformé en une autre substance (McKone, 1993; Hertwich, Mateles, Pease, &

McKone, 2001). Le modèle CalTOX a été développé à la base pour les États-Unis et ses versions sont disponibles en ligne (Exposure and Risk Assessment Group, 2003). Ci-dessous sont présentés les avantages et désavantages du modèle CalTOX, tel que mentionné par l'INERIS (2001) :

Certains avantages du modèle :

- capacité de prendre en compte les rejets dans l'atmosphère, les eaux et les sols;
- prise en compte de nombreux phénomènes et voies d'exposition;
- respect du bilan massique du polluant dans l'environnement.

Certaines lacunes du modèle :

- adaptation restreinte de la prise en compte des milieux aquatiques;
- limitation de son utilisation aux substances organiques;
- limitation de son application à une superficie dépassant les 1000 m²;
- inexistence du modèle en version spatialisée.

Ce dernier désavantage rend le choix de ce modèle difficile puisque cette thèse s'attarde, entre autres, sur le développement de fractions prises spatialisées.

1.3.2 GLOBOX

Le modèle GLOBOX est un modèle multimédia de devenir et d'exposition pour l'évaluation des impacts sur la santé humaine en ACV. Ce modèle peut aussi être utilisé pour l'évaluation du risque environnemental. GLOBOX est un modèle global incluant une différenciation spatiale à l'échelle de 239 pays et territoires et 50 océans (Sleeswijk, 2006; Sleeswijk & Heijungs, 2010). Ce modèle n'a pas été sélectionné car il n'existe qu'en version spatialisée, alors que l'un des objectifs de cette thèse est de comparer les fractions prises spatialisées à celles non spatialisées.

1.3.3 USES-LCA

USES-LCA est un modèle multimédia de devenir et d'exposition permettant le calcul de facteurs de caractérisation pour le contexte de l'ACV. Pour la toxicité humaine, ce modèle prend en compte l'exposition via l'ingestion et l'inhalation. USES-LCA a notamment été utilisé pour le

calcul du facteur de caractérisation pour 181 substances pour les six catégories d'impact suivantes : écotoxicité aquatique pour l'eau de surface, écotoxicité aquatique pour l'eau marine, écotoxicité des sédiments pour l'eau de surface, écotoxicité des sédiments pour l'eau marine, écotoxicité terrestre et toxicité humaine (Huijbregts, MAJ., et al., 2000a). Par contre, ce modèle a été développé en version non spatialisée, ce qui le rend moins intéressant pour cette thèse.

1.3.4 USEtox

Les modèles multimédia et à multiples voies d'exposition peuvent parfois donner des résultats discordants pour une certaine émission de contaminant. Ceci provient du fait que ces modèles se basent sur des hypothèses et des algorithmes de calcul qui sont différents. USEtox est un modèle basé sur un consensus scientifique pour l'évaluation des impacts potentiels (éco) toxicologiques en ACV; il vise à converger plusieurs des modèles multimédias existants en un seul afin d'avoir une seule valeur par substance. Ainsi, les modèles suivants ont-ils été utilisés pour la création de ce modèle consensus : CalTOX (Exposure and Risk Assessment Group, 2003), IMPACT 2002 (Pennington et al., 2005), USES-LCA (Huijbregts, MAJ., et al., 2000a), BETR (MacLeod, M., et al., 2004), EDIP (Hauschild & Wenzel, 1998), WATSON (Bachmann, T.M., 2006) et EcoSense (Krewitt, W., Mayerhofer, P., Trukenmuller, A., & Friedrich, R., 1998).

De plus, c'est un modèle qui vise la transparence ainsi que l'harmonie et la parcimonie entre les divers modèles multimédia (Hauschild, M.Z., et al., 2008; Rosenbaum, R., et al., 2008).

Pour évaluer les impacts sur la santé humaine, USEtox utilise la notion de la fraction prise. Le devenir est calculé comme étant l'augmentation de la masse d'un polluant dans un compartiment environnemental, causée par son émission. L'exposition évalue l'augmentation de la masse d'un polluant transférée à la population; cette augmentation étant causée par une concentration plus élevée dans les compartiments environnementaux. Les voies d'exposition considérées sont l'inhalation et l'ingestion. USEtox inclut deux échelles spatiales : continentale et globale. Les compartiments d'émission considérés pour ces deux échelles sont : l'air rural et urbain (à noter que l'échelle globale n'inclut que l'air rural), le sol agricole et industriel ainsi que l'eau de surface et l'eau marine (Rosenbaum, R., et al., 2008).

Le modèle USEtox existe sous une version non spatialisée et ne peut ainsi être sélectionné pour la recherche sur la variabilité spatiale. Par contre, comme il permet de déterminer les fractions

prises à l'échelle globale, le modèle a été sélectionné lors de l'évaluation de la variabilité saisonnière de l'iF.

1.3.5 IMPACT 2002

Le modèle IMPACT 2002 est un modèle multimédia de devenir et d'exposition permettant l'estimation d'une concentration de polluant dans un compartiment environnemental et le risque toxicologique qui y est associé, en conséquence. Ce modèle inclut des voies d'exposition multiples, reliant une concentration d'un contaminant à la fraction prise de ce contaminant par ingestion et par inhalation. IMPACT 2002 comprend les compartiments environnementaux suivants : l'air, le sol (sols de surface, vadose et racine), l'eau de surface, les océans de surface et profonds, les sédiments et la végétation (surface, feuille et racine) (Pennington et al., 2005). La figure 1.4 représente les divers compartiments et interactions dans le modèle. Les coefficients de vitesse de transfert et de dégradation, dénotées par la lettre « k », y sont aussi présentés et désignent :

- *Pour l'air* : $k_{a, \text{deg}}$: coefficient de vitesse de dégradation dans l'air; k_{al} : coefficient de vitesse de transfert entre l'air et la feuille de la plante; k_{ac} : coefficient de vitesse de transfert entre l'air et la surface cuticule de la plante; k_{av} : coefficient de vitesse de transfert entre l'air et la végétation; k_{as} : coefficient de vitesse de transfert entre l'air et le sol; k_{aw} : coefficient de vitesse de transfert entre l'air et l'eau; k_{ao} : coefficient de vitesse de transfert entre l'air et l'océan; $k_{a, \text{out}}$: coefficient de vitesse de transfert entre l'air et le reste monde.
- *Pour la végétation* : $k_{c, \text{deg}}$: coefficient de vitesse de dégradation dans la surface cuticule de la plante; k_{cl} : coefficient de vitesse de transfert entre la surface cuticule et la feuille de la plante; $k_{l, \text{deg}}$: coefficient de vitesse de dégradation dans la feuille de la plante; k_{lc} : coefficient de vitesse de transfert entre la feuille et la surface cuticule de la plante; k_{la} : coefficient de vitesse de transfert entre la feuille de la plante et l'air; k_{lst} : coefficient de vitesse de transfert entre la feuille et la racine de la plante; $k_{st, \text{deg}}$: coefficient de vitesse de dégradation dans la racine de la plante; k_{stl} : coefficient de vitesse de transfert entre la racine et la feuille de la plante; k_{sts} : coefficient de vitesse de transfert entre la racine de la plante et le sol; k_{va} : coefficient de vitesse de transfert entre la végétation et l'air.

- *Pour le sol* : $k_{s, \text{deg}}$: coefficient de vitesse de dégradation dans le sol; k_{sst} : coefficient de vitesse de transfert entre le sol et la racine de la plante; k_{sa} : coefficient de vitesse de transfert entre le sol et l'air; k_{sw} : coefficient de vitesse de transfert entre le sol et l'eau de surface.
- *Pour l'eau de surface* : $k_{w, \text{deg}}$: coefficient de vitesse de dégradation dans l'eau; k_{wd} : coefficient de vitesse de transfert entre l'eau et les sédiments; k_{wa} : coefficient de vitesse de transfert entre l'eau et l'air; k_{wo} : coefficient de vitesse de transfert entre l'eau et l'océan.
- *Pour les sédiments de l'eau de surface* : $k_{d, \text{deg}}$: coefficient de vitesse de dégradation dans les sédiments; k_{dw} : coefficient de vitesse de transfert entre les sédiments et l'eau de surface.
- *Pour les océans de surface* : $k_{o, \text{deg}}$: coefficient de vitesse de dégradation dans les océans de surface; k_{op} : coefficient de vitesse de transfert entre les océans de surface et les océans plus en profondeurs; k_{oa} : coefficient de vitesse de transfert entre les océans de surface et l'air; $k_{o, \text{out}}$: coefficient de vitesse de transfert entre les océans de surface et le reste du monde.
- *Pour les océans profonds*: $k_{p, \text{deg}}$: coefficient de vitesse de dégradation dans les océans profonds; k_{po} : coefficient de vitesse de transfert entre les océans profonds et les océans de surface; k_{pd} : coefficient de vitesse de transfert entre les océans profonds et les sédiments des océans.
- *Pour les sédiments des océans*: $k_{d, \text{deg}}$: coefficient de vitesse de dégradation dans les sédiments; k_{dp} : coefficient de vitesse de transfert entre les sédiments et les océans profonds.

A) IMPACT 2002

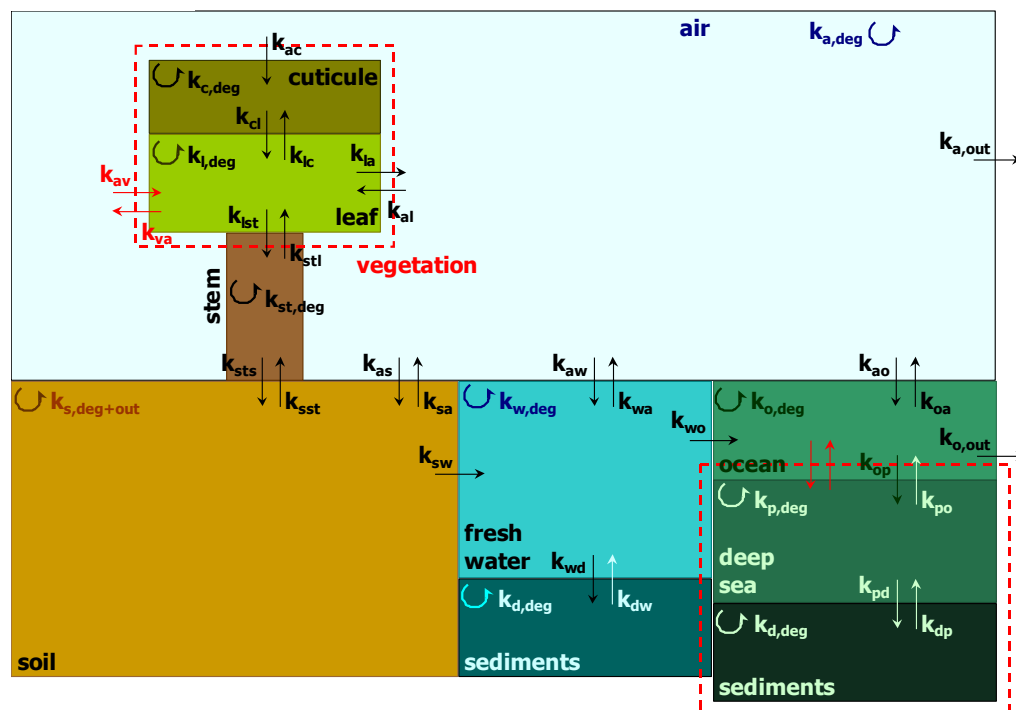


Figure 2.4 Compartiments environnementaux et échanges pris en compte dans le modèle IMPACT 2002 (Margni, 2003).

Le modèle IMPACT 2002 a introduit de nouveaux concepts. En effet, le transfert des contaminants dans la chaîne alimentaire ne se base plus sur des statistiques de consommation mais plutôt sur la production actuelle de produits animaliers et agricoles qui seront éventuellement consommés par la population et ce, indépendamment de son emplacement (Margni, 2003). C'est l'une des raisons qui privilégie ce modèle sur les autres dans la présente recherche.

De plus, le modèle permet d'inclure le caractère intermittent de la pluie. L'intermittence de la pluie est décrite en combinant la période de déposition « sèche » à un coefficient de vitesse de réaction pour la déposition par la pluie. Un intervalle de 80 heures entre deux événements de pluie est utilisé, la durée de précipitation supposée étant de 5,3 heures (Jolliet & Hauschild, 2005).

Pour calculer la fraction prise, IMPACT 2002 fait usage de 11 propriétés physico-chimiques et 105 paramètres de devenir et d'exposition spécifiques à la région d'émission.

Des exemples de propriétés physico-chimiques considérées sont :

- le coefficient de partition octanol-eau K_{OW} ;
- la constante d'Henry;
- les temps de demi-vie dans les divers compartiments environnementaux;
- le facteur de bioconcentration dans les poissons.

Des exemples de paramètres de devenir et d'exposition spécifiques à la région d'émission sont :

- les paramètres géographiques telle la superficie du sol, des eaux de surface ou encore des zones côtières;
- les paramètres démographiques telle la population au sein d'une région;
- les paramètres météorologiques tels la température et le taux de précipitations;
- les paramètres hydrologiques tels le débit d'eau d'une région à l'autre ou encore la profondeur des eaux de surface.

La liste complète de ces paramètres intrants est présentée au sein du manuscrit 2, plus spécifiquement aux Tableaux 4.1 et 4.2.

Ces paramètres peuvent montrer des variations saisonnières et spatiales importantes. À titre d'exemple, la température moyenne peut varier au Canada de -18 °C pendant l'été à +12 °C pendant l'hiver (Environnement Canada, 2010). Le nombre de personnes peut aussi différer selon le lieu d'émission. Par exemple, au Canada, la densité de population (en nombre de personnes/km²) est d'environ 0 dans les sous-bassins versants situés au nord et d'environ 222 dans les sous-bassins versants situés plus au sud (Ressources Naturelles du Canada, 2003).

Les propriétés physico-chimiques retrouvées dans la littérature peuvent aussi varier selon les mesures réalisées pour leur détermination. Par exemple, le logarithme du coefficient de partition octanol-eau pour l'aldrine peut varier entre 3 et 7,5 (Mackay, Ying Shiu, Ma, & Chi Lee, 2006).

Ces variations saisonnière et spatiale des paramètres de devenir et d'exposition ainsi que les variations dans les données mesurées des propriétés physico-chimiques peuvent engendrer une incertitude dans la valeur de la fraction prise calculée. Le concept d'incertitude de l'iF est présenté en plus de détails à la section 1.4.

Deux versions du modèle IMPACT 2002 ont été créées pour le calcul des fractions prises :

1) Une version non spatialisée. Par exemple, une version non spatiale européenne contiendrait une zone monde et une seule zone Europe regroupant les pays européens.

2) Une version spatialisée. Par exemple, la version spatiale européenne contiendrait une zone monde mais aussi des zones européennes correspondant chacune à un pays européen; dans une telle version, les échanges entre les diverses zones seraient ainsi prises en compte.

Les versions du modèle IMPACT 2002 sont disponibles en ligne, ce qui facilite l'accès au modèle. De plus, les versions spatialisée et non spatialisée s'adaptent toutes les deux facilement aux modifications des paramètres environnementaux (Center for Risk Science and Communication, 2005). Le fait que le modèle se base sur la production agricole et animale actuelle et la disponibilité de ce modèle sous une version non spatialisée et spatialisée en fait une sélection de choix pour cette thèse.

1.4 Incertitude de la fraction prise

Le concept d'incertitude a connu des évolutions fondamentales au cours des vingt dernières années.

Dans un premier temps, l'incertitude était définie comme une quantification de l'erreur probable; l'erreur étant à son tour définie comme l'écart entre la valeur observée et la valeur vraie. L'incertitude se confondait donc avec la précision.

Dans un deuxième temps, l'incertitude était définie comme étant une estimation de l'étendue des valeurs contenant la valeur vraie.

Cependant, ces deux approches présentaient des difficultés majeures tel, entre autres, le fait que la valeur vraie est en général inconnue. Actuellement, l'incertitude se définit actuellement comme « un paramètre caractérisant la dispersion des valeurs pouvant raisonnablement être attribuées au mesurande » (Bertrand-Krajewski, Laplace, & Joannis, 2000; Perruchet, & Priel, 2000). Finkel (1990) définit l'incertitude comme étant la connaissance des limites de notre connaissance. Rowe (1994) affirme que l'incertitude est principalement l'absence d'information et que cette information peut ou ne pas être acquise.

Sans évaluation de l'incertitude, les résultats de mesures ou d'essais ne peuvent plus être comparés, ni entre eux ni par rapport à des valeurs de référence établies par exemple dans une

norme. Ainsi, l'incertitude associée à un résultat permet-elle de fournir une indication quantitative sur la qualité de ce résultat afin d'évaluer sa fiabilité.

Une analyse du cycle de vie engendre une collecte exhaustive de données. Les paramètres intrants sont normalement des moyennes représentant une population de données ou parfois une seule valeur et ayant donc leur propre incertitude. L'évaluation de l'incertitude n'est pas courante dans les analyses du cycle de vie. La notion d'incertitude est souvent perçue comme étant un facteur compliquant l'interprétation des résultats d'une ACV. Pourtant, l'implantation d'une analyse d'incertitude peut faciliter les décisions prises quant aux jugements apportés lors d'une comparaison de produits (Huijbregts, 1998a). Selon Steen (1997), les incertitudes liées aux facteurs de caractérisation sont beaucoup plus élevées que celles associées aux données d'inventaire. Parfois, ces incertitudes peuvent être de plusieurs ordres de grandeur; il s'avère, en conséquence, impossible d'obtenir une information pertinente à partir d'une ACV comparant deux alternatives.

Ainsi, en ACVI, une problématique importante lors de l'évaluation des impacts sur la santé humaine est-elle l'incertitude du facteur de caractérisation, plus spécifiquement de la fraction prise. Cette incertitude peut provenir de l'une des 4 sources suivantes (Huijbregts, 1998a; Huijbregts, 1998b) :

1. des mesures ou de l'estimation des paramètres intrants dans un modèle multimédia et à multiples voies d'exposition;
2. de la variabilité spatiale et temporelle des paramètres intrants dans le modèle;
3. des modèles multimédia et à multiples voies d'exposition;
4. des choix et décisions.

Les modèles multimédia de devenir et à multiples voies d'exposition sont de plus en plus reconnus comme étant des outils pour faciliter la gestion des composés émis dans l'environnement. Comme ces modèles sont une approximation du devenir réel et plus complexe des substances, il est important de communiquer les incertitudes associées à ces modèles. La prise en compte des incertitudes permet de consolider la robustesse d'une décision, notamment celle basée sur les potentiels toxiques des substances. Sans doute, les modèles utilisés pour l'évaluation de l'impact du cycle de vie sont loin d'être dénués d'incertitudes. En fait, dans

l'évaluation précitée, les procédés écologiques sont supposés répondre de manière linéaire avec les interventions linéaires (Owens, 1996). Selon Huijbregts (1998a), les facteurs de caractérisation sont obtenus en utilisant des modèles environnementaux simplifiés qui, à leur tour, présentent des incertitudes. Lorsqu'un modèle souffre de larges incertitudes, les résultats qui en découlent peuvent s'avérer trompeurs, voire erronés.

L'analyse du cycle de vie implique la prise de plusieurs décisions. Certaines options prises peuvent engendrer des incertitudes dans l'analyse de l'inventaire notamment lors du choix de l'unité fonctionnelle. En outre, plusieurs méthodes de caractérisation peuvent être utilisées pour la même catégorie d'impact; les choix pris lors de l'étape facultative du groupement jouent un rôle crucial. De plus, la standardisation des procédures pourrait être utile pour la réduction des incertitudes quant aux choix effectués.

Quoique l'incertitude du modèle n'est pas facile à quantifier, cette incertitude ainsi que les décisions prises y relatives peuvent néanmoins s'avérer importantes. Le contexte de cette thèse s'attarde, par contre, sur les deux premières sources d'incertitude, soit la variabilité naturelle spatiale et temporelle des paramètres intrants et l'incertitude des mesures des paramètres intrants.

1.4.1 Variabilité spatiale de l'iF

La variabilité spatiale exprime la variation naturelle de paramètres environnementaux spécifiques, comme la température, la distribution de la population et la production agricole. Ce type d'incertitude diffère de celle liée aux paramètres car elle n'est pas reliée à la précision avec laquelle une mesure d'un paramètre est concrétisée mais à la variabilité naturelle de ce paramètre. Les étapes de l'analyse de l'inventaire et de l'évaluation de l'impact du cycle de vie doivent incorporer, toutes les deux, une variabilité spatiale adéquate pour interpréter les interventions environnementales.

1.4.1.1 Concept de régionalisation

Comme susdit, la fraction prise dépend du devenir et de l'exposition au contaminant. Les paramètres environnementaux inclus dans les modèles multimédias stipulent que le devenir et l'exposition au contaminant changent selon la région d'émission puisque, par exemple, les précipitations, les taux de transport de l'eau et de l'air etc. diffèrent d'une région à l'autre. Les paramètres d'exposition, tels la consommation de produits et le nombre d'habitants, varient aussi

d'une région à l'autre. Ceci laisse donc penser que le facteur de caractérisation, plus particulièrement la fraction prise, variera selon la région d'émission du polluant. Il est, par conséquent, important de pouvoir déterminer les fractions prises selon le lieu d'émission et donc, de pouvoir les évaluer dans un contexte régionalisé. D'ailleurs, plusieurs études ont eu pour objectif de démontrer cette variabilité spatiale du facteur de devenir et du facteur d'exposition (Klepper & Hollander, 1999).

Une revue des études pertinentes par rapport à la variabilité spatiale des facteurs de caractérisation et des fractions prises est ici présentée.

Tout d'abord, l'étude de Rochat, Margni et Jolliet (2006) a permis de développer des facteurs de caractérisation pour la toxicité humaine spécifiques aux 6 continents et de quantifier leur variabilité spatiale. Le modèle utilisé pour le calcul des facteurs est IMPACT 2002. Chacun des continents a été considéré comme une boîte incluse dans une boîte « monde », une version non spatiale a donc été utilisée. Les facteurs de caractérisation ont été développés pour une liste de 31 substances organiques, dans le but de bien représenter la variabilité des propriétés physico-chimiques des substances organiques. Les résultats ont montré que pour une substance donnée, le facteur de caractérisation peut varier d'un facteur 5 à 10 entre les continents. La variation de la fraction prise par inhalation a été liée à la variation de la densité de population d'un continent à l'autre alors que la variation de la fraction prise par ingestion a été fonction de la production agricole et animale.

Ensuite, une étude a été entreprise afin de pouvoir évaluer les incertitudes apportées aux facteurs de caractérisation en utilisant différents environnements géographiques. Ainsi, les caractéristiques de devenir et d'exposition de 375 substances toxiques émises sous des conditions typiques de l'Europe de l'Ouest, de l'Australie et des États-Unis ont été comparées en utilisant le modèle USES-LCA. Les incertitudes observées dues aux choix de l'environnement étaient entre un facteur 2 et 10. En particulier, il a été signalé que les facteurs de devenir et d'exposition des émissions causant des effets aux écosystèmes d'eau douce et à la santé humaine ont relativement des incertitudes élevées. Ces incertitudes sont dues principalement à la différence entre les continents en ce qui concerne le taux d'érosion du sol et la fraction d'eau destinée à la consommation (Huijbregts, Lundi, McKone, & van de Meent, 2003).

Par ailleurs, une étude comparative a été effectuée pour comparer les fractions prises obtenues par la version spatialisée d'IMPACT 2002 à celles obtenues par la version non spatialisée et ce, pour l'Europe de l'ouest (Pennington et al., 2005). La délimitation spatiale a permis de considérer 135 bassins versants pour le sol et l'eau de surface et des mailles d'air de résolution $2 \times 2.5^\circ$. Un bassin versant est défini comme étant une aire où viennent se déverser toutes les eaux de surface, c'est-à-dire les eaux de ruissellement provenant des précipitations, de la fonte des neiges et de l'écoulement fluvial (Statistique Canada, 2006b). Les résultats ont montré que la variation de la fraction prise selon la localisation d'émission pouvait être de 5 ordres de grandeur ou plus pour certaines substances. Ainsi, la régionalisation s'est-elle révélée nécessaire en Europe, surtout pour des substances ne se volatilissant pas de façon significative si émises dans l'eau de surface, fait typique des substances avec une faible constante d'Henry. L'utilisation d'un modèle non spatialisé s'avère inefficace pour l'estimation de la fraction prise pour une émission dans une localisation spécifique puisque le modèle non spatialisé pourrait engendrer des incertitudes de 2 à 3 ordres de grandeur pour certaines émissions de substances (Pennington et al., 2005).

De même, une autre étude a aussi eu lieu pour déterminer les différences du devenir environnemental, mais entre des régions du Canada (Webster, Mackay, Di Guardo, Kane, & Woodfine, 2004). Le modèle de devenir ChemCAN a été utilisé lequel sépare le Canada en 24 régions écologiques. La différence du facteur de devenir a été évaluée pour plusieurs substances dont le benzo(a)pyrène, l'hexachlorobenzène, le tétrachloréthylène et le chlorocyclohexane. L'étude a montré des différences quant au facteur de devenir d'une région à l'autre, même si ces différences étaient faibles par rapport à celles notées entre les substances. Par conséquent, les différences rencontrées incitent à conclure que la qualité des résultats obtenus à partir de modèles environnementaux de devenir pouvait être améliorée en utilisant des modèles spatialisés.

Cette nécessité d'avoir un facteur de devenir, un facteur d'exposition et donc une fraction prise spatialisés a préconisé l'avancement de la recherche au niveau du Canada. En effet, une nouvelle méthode d'évaluation de l'impact du cycle de vie spécifique au contexte canadien et dénommée LUCAS a été créée (Toffoletto, Bulle, Godin, Reid, & Deschênes, 2007). Pour la catégorie d'impact « toxicité humaine », cette méthode d'ACVI utilise le modèle IMPACT 2002 pour le développement des facteurs de caractérisation. À signaler que LUCAS se base sur la régionalisation des 15 écozones terrestres. Une écozone est l'un des niveaux de généralisation de la classification hiérarchique des écosystèmes et se caractérise par sa mosaïque unique de plantes

et d'espèces sauvages, par son climat et son relief, ainsi que par les activités humaines qui s'y déroulent (Environnement Canada, 2007). Ce type de régionalisation a été choisi pour sa pertinence environnementale (Toffoletto et al., 2007). Par contre, LUCAS a permis le développement des fractions prises et des facteurs de caractérisation pour les écozones terrestres en utilisant la version non spatialisée du modèle IMPACT 2002, ce qui signifie que chacune des écozones a été considérée comme une boîte incluse dans une boîte canadienne; les échanges entre les diverses écozones n'ont donc pas été pris en compte. De plus, les paramètres de devenir et d'exposition sont, d'une manière générale, disponibles par province et non par écozone. Quand il s'agit de développer des fractions prises spatialisées, le choix de la résolution des écozones n'est plus aussi évident. En effet, le transport de l'eau d'une écozone à l'autre devient difficile à déterminer puisqu'une écozone ou même une province n'est pas un bassin versant et donc ne possède pas d'exutoire unique pour ses écoulements. C'est pourquoi une échelle fine comme les sous-bassins versants permettrait d'obtenir de meilleures informations, notamment sur le transport des contaminants dans l'eau. La revue de littérature a indiqué l'inexistence d'une étude comparant différentes échelles de résolution spatiale pour des émissions canadiennes. Ainsi, se demander quelle échelle de résolution spatiale faut-il prendre pour évaluer les impacts sur la santé humaine devient une requête nécessaire, voire pertinente.

1.4.2 Variabilité temporelle de l'iF

Tel que susdit, une des sources d'incertitude de la fraction prise est la variabilité naturelle spatiale mais aussi temporelle des paramètres de devenir et d'exposition. L'importance de la variabilité spatiale de l'iF en fonction du lieu d'émission a été discutée à la section 1.4.1 : il y a été montré que la localisation de l'émission avait une influence certaine sur la fraction prise; cependant, l'échelle de résolution spatiale à privilégier pour l'évaluation des impacts sur la santé humaine demeure toujours inconnue.

Par contre, les discussions eu égard l'incorporation d'une différenciation temporelle des facteurs de caractérisation et plus particulièrement des fractions prises sont négligées. En effet, en analyse du cycle de vie, les fractions prises sont calculées en supposant des conditions de régime permanent et en négligeant les variations temporelles des paramètres de devenir et d'exposition.

Les études existant dans la littérature en ce qui concerne la différenciation temporelle des facteurs de caractérisation sont peu nombreuses, indiquant un manque quant à la recherche scientifique sur ce type de différenciation.

Une étude a été réalisée pour déterminer la variation des facteurs de caractérisation pour la catégorie d'impact « oxydation photochimique », pour différentes années d'émission. La variabilité obtenue était causée par les différences au niveau de l'activité économique et du taux d'émission entre ces années (Potting & Hauschild, 2005).

Bien que les paramètres de devenir et d'exposition peuvent varier de manière significative, la variabilité des impacts potentiels selon la saison d'émission est pourtant négligée. Tel que mentionné, la température moyenne au Canada varie de -18 °C en hiver à +12 °C en été (Environnement Canada, 2010). Ceci peut entraîner une variation des propriétés physico-chimiques des polluants et de leur devenir environnemental, en conséquence.

Shah et Ries (2009) ont étudié la variabilité spatiale et temporelle des facteurs de caractérisation pour la catégorie d'impact « oxydation photochimique ». Ils ont calculé des facteurs de caractérisation mensuels et y ont démontré une variabilité jusqu'à 2 ordres de grandeur entre ces facteurs.

Ainsi, la revue de littérature affiche-t-elle un manque quant au développement de fractions prises temporelles pour l'évaluation de l'impact sur la santé humaine. De ce fait, il s'avère judicieux de pouvoir développer des fractions prises pour différentes périodes d'émission (par exemple selon les saisons) et de les comparer entre elles afin de vérifier si la différenciation saisonnière est nécessaire pour la catégorie d'impact « toxicité humaine ». D'un autre côté, les modèles utilisés en ACVI supposent que la température moyenne annuelle est de 25 °C, alors que cette moyenne est aléatoire et ne correspond pas, le plus souvent, à la température ambiante, notamment au Canada. Développer des fractions prises selon les conditions climatiques de la saison d'émission et les comparer à celles calculées pour une température de 25 °C devient ainsi une priorité.

1.4.3 Incertitude de l'iF liée aux données mesurées et estimées

Beaucoup de données sont normalement requises dans les analyses d'inventaire mais aussi dans les modèles calculant les facteurs de caractérisation, comme les modèles de devenir et d'exposition. À titre d'exemple, pour évaluer la fraction à partir du modèle IMPACT 2002, plus

de 100 paramètres propres aux substances et au lieu d'émission sont requis. Les incertitudes de ces paramètres, dues souvent à des données provenant de mesures imprécises ou incomplètes sinon au manque de données, entraînent des incertitudes dans les résultats.

En général, les analyses d'incertitude sont compliquées faute de connaissance suffisante sur les distributions et les corrélations entre les paramètres. Selon Huijbregts (1998a), les incertitudes peuvent être réduites en ayant de meilleures données lesquelles sont collectées en effectuant plus de recherches et usant de mesures plus appropriées. La priorité devrait être accordée aux paramètres les plus influents dans le modèle.

Les paragraphes qui suivent détaillent les études pertinentes qui existent et qui portent sur la détermination de l'incertitude des facteurs de caractérisation et des fractions prises.

L'étude de McKone et Ryan (1989) a montré que la plupart des incertitudes, lors de l'évaluation de l'exposition à l'arsenic et à la dioxine 2,3,7,8-TCDD, étaient dues aux incertitudes dans les facteurs de biotransfert. De plus, les auteurs ont démontré que les incertitudes dans les paramètres d'entrée limitent la précision des prédictions de l'exposition jusqu'à deux ordres de grandeur.

Bennett, Kastenberget McKone (1999) ont démontré que les paramètres contribuant le plus à l'incertitude du risque causé par l'atrazine étaient la durée d'exposition ainsi que le temps de demi-vie dans le sol.

Hertwich et al. (1999) ont étudiés l'incertitude du facteur de caractérisation lequel est calculé par le biais du modèle CalTOX pour des émissions de substances organiques. À cet effet, une analyse Monte-Carlo a été effectuée en utilisant le programme Crystal Ball. Les trois types de données introduites étaient les suivants :

- 1) données spécifiques sur les substances;
- 2) données d'exposition;
- 3) données géographiques.

La distribution supposée pour les trois types était la distribution log-normale. Les résultats ont montré que l'incertitude était en général due aux propriétés physico-chimiques des substances, notamment les données sur la demi-vie. Par contre, les données d'exposition telle la consommation de poissons peuvent aussi être d'importantes sources d'incertitude. D'une manière

générale, les caractéristiques géographiques avaient peu d'influence sur le facteur de caractérisation.

Une étude a aussi été réalisée en vue de déterminer les incertitudes liées aux paramètres utilisés lors de l'évaluation du facteur de caractérisation calculé par le modèle USES-LCA. L'évaluation de l'incertitude a été effectuée par l'utilisation de l'analyse de Monte-Carlo. Les résultats ont montré des incertitudes quant aux potentiels toxiques de l'atrazine, du 2,3,7,8-TCDD et du plomb de 1,5 à 6 ordres de grandeur. Ces incertitudes sont causées par un ensemble restreint de paramètres impliqués dans la description du transport et de la dégradation de la substance dans l'eau et dans le sol (Huijbregts, Thissen, Jager, van de Meent, & Ragas, 2000b).

Plus récemment, une étude a été réalisée démontrant que l'incertitude provenait essentiellement des propriétés physico-chimiques. Le modèle multimedia BasinBox a été utilisé pour évaluer le devenir et une méthode de régressions multiples a été utilisée. Cependant, l'analyse s'arrêtait au facteur de devenir plutôt qu'à la fraction prise (Hollander et al., 2009).

Ces études ont montré que les propriétés physico-chimiques, comparées aux autres paramètres intrants, contribuaient de manière plus significative à l'incertitude du facteur de caractérisation pour la santé humaine. Par contre, la revue de littérature ne montre en aucun cas si la contribution des propriétés physico-chimiques et des autres paramètres environnementaux à l'incertitude de la fraction prise diffère d'une substance chimique à l'autre. De plus, l'hypothèse généralement faite envisage que les paramètres intrants suivent une distribution log-normale. Ainsi, serait-il important de pouvoir vérifier cette hypothèse et œuvrer pour regrouper les substances chimiques selon les paramètres qui contribuent le plus à l'incertitude de la fraction prise afin de se référer à ces groupes de contaminants et d'identifier, de la sorte, les paramètres qui contribuent le plus à l'incertitude dans le cas de rejets de contaminants. De ce fait, concentrer les efforts sur la détermination des paramètres les plus importants dans le but de contribuer à la réduction de l'incertitude de la fraction prise devient plus aisé.

CHAPITRE 2 PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES TRAVAUX

À l'issue de la revue de littérature, il a été possible d'identifier les manques en ACVI quant à la détermination :

- 1) de la variabilité spatiale et résolution géographique à adopter pour l'évaluation des impacts sur la santé humaine;
- 2) de la variabilité saisonnière de la fraction prise;
- 3) des paramètres contribuant le plus à l'incertitude de la fraction prise, selon le composé chimique émis dans l'environnement.

Tout d'abord, ce chapitre présente l'hypothèse de recherche sur laquelle repose cette thèse ainsi que les objectifs à atteindre. Ensuite, une introduction aux manuscrits soumis et publiés est présentée. Les étapes méthodologiques suivies afin de confirmer ou infirmer l'hypothèse de recherche sont expliquées par la suite.

2.1 Hypothèse de recherche et objectifs

2.1.1 Hypothèse de recherche

L'hypothèse de recherche s'énonce comme suit :

Les paramètres de devenir et d'exposition ne présentent pas la même contribution à l'incertitude de la fraction prise selon le contaminant émis dans l'environnement, incertitude qui est réduite par les différenciations spatiale et saisonnière de ces paramètres.

2.1.2 Objectifs

L'objectif principal de cette thèse consiste à évaluer l'incertitude des paramètres de devenir et d'exposition utilisés pour déterminer la fraction prise lors de l'évaluation des impacts sur la santé humaine.

Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire :

- de déterminer et comparer la variabilité spatiale de la fraction prise pour trois résolutions spatiales (manuscrit 1);

- de déterminer la contribution des paramètres de devenir et d'exposition à l'incertitude de la fraction prise, selon le contaminant émis dans l'environnement (manuscrit 2);
- de déterminer et comparer la variabilité saisonnière de la fraction prise pour deux saisons d'émission (manuscrit 3).

2.2 Présentation des manuscrits

Le premier manuscrit présente les fractions prises développées pour des émissions au Canada au niveau de 3 résolutions spatiales : écozones, provinces/territoires et sous-bassins versants. Les iFs y sont comparées, au sein d'une même résolution géographique et entre les différentes résolutions considérées. Le manuscrit précité vise à démontrer l'importance de la différenciation spatiale pour certaines émissions canadiennes. Le premier manuscrit s'intitule « *Spatial variability of intake fractions for Canadian emission scenarios : A comparison between three resolution scales* » et a été publié dans la revue « **Environmental Science & Technology** ».

Le deuxième manuscrit présente l'analyse d'importance pour les divers paramètres environnementaux et les propriétés physico-chimiques inclus dans un modèle multimédia. La contribution de chacun de ces paramètres intrants y est présentée, pour des émissions dans l'eau, l'air et le sol. Ce manuscrit vise à démontrer que l'importance des paramètres n'est pas la même selon le composé chimique émis dans l'environnement et le compartiment d'émission. Il porte comme titre « *Parameter uncertainty for human health intake fractions : A chemical-dependent importance analysis* » et a été soumis pour publication dans la revue « **Environmental Science & Technology** ».

Le troisième manuscrit relate l'importance de la différenciation saisonnière des fractions prises selon les saisons d'émission. Les fractions prises sont calculées pour des émissions dans l'air et l'eau et pour les saisons d'été et d'hiver. Le manuscrit vise à quantifier la variabilité saisonnière des fractions prises et s'intitule « *Evaluating the relevance of seasonal differentiation of human health intake fractions in life cycle assessment* ». Ce manuscrit a été soumis à la revue scientifique « **Chemosphere** ».

Un quatrième manuscrit a été rédigé en collaboration avec l'Université de Californie à Berkeley et l'Université de Michigan. Ce manuscrit, présenté en annexe, indique les démarches suivies pour la création d'un modèle spatialisé de devenir et d'exposition pour des émissions Nord-

Américaines. Le modèle regroupe les sous-bassins versants du Canada (présentés au sein du manuscrit 1) avec ceux des États-Unis. Au total, plus de 500 sous-bassins versants et 900 cellules air ont été incluses dans le modèle Nord-Américain. Le 4^e manuscrit intitulé « *Assessing regional intake fractions in North America* » a été publié dans la revue scientifique « **Science of the Total Environment** ».

2.3 Méthodologie générale

La Figure 2.1 à la page suivante présente la méthodologie générale adoptée afin de répondre aux objectifs visés d'une part et de confirmer ou infirmer l'hypothèse de recherche d'autre part.

Évaluation de la variabilité spatiale de l'IF (manuscrit 1)

Sélection du modèle

Modèle multimédia et à multiples voies d'exposition IMPACT 2002



Sélection des résolutions spatiales

Écozones, provinces et sous-bassins



Recherche de données annuelles

Paramètres de devenir et d'exposition pour chaque résolution spatiale



Création de modèles spatialisés

3 modèles spatialisés pour chaque résolution spatiale et 1 modèle non spatialisé



Calcul des IFs spatialisées

Pour chacun des 32 contaminants et pour chaque résolution spatiale, 538 iFs pour une émission dans l'air et 172, 15 et 13 iFs pour une émission dans l'eau des sous-bassins, écozones et provinces

Évaluation de la contribution des paramètres intrants à l'incertitude de l'IF (manuscrit 2)

Détermination des distributions statistiques

Test de Kolmogorov-Smirnov pour les paramètres de devenir et d'exposition



Analyse d'importance

Évaluation de chaque paramètre de devenir et d'exposition à l'incertitude de l'IF



Analyse typologique

Définition de groupes de contaminants présentant des paramètres importants similaires

Évaluation de la variabilité saisonnière de l'IF (manuscrit 3)

Sélection des modèles

Modèles multimédia et à multiples voies d'exposition IMPACT 2002 et USEtox



Sélection des saisons

Été et hiver



Recherche de données saisonnières

Paramètres de devenir et d'exposition spécifiques à chaque saison



Création de modèles saisonniers

2 modèles non spatialisés et spécifiques aux saisons considérées (pour IMPACT 2002 et USEtox)



Calcul des IFs saisonnières

Pour chacun des contaminants choisis et pour des émissions dans l'air, 1 iF pour l'été et 1 iF pour l'hiver (pour chacun des modèles IMPACT 2002 et USEtox)

Figure 2.1 Méthodologie générale adoptée pour les travaux de la thèse.

Les prochaines sous-sections décrivent, d'une manière détaillée, chacune des étapes suivies pour l'aboutissement des trois manuscrits.

2.3.1 Évaluation de la variabilité spatiale de la fraction prise (Manuscrit 1)

2.3.1.1 Sélection du modèle

À l'issue de la revue de littérature, le modèle multimédia et à multiples voies d'exposition sélectionné est IMPACT 2002 (Pennington et al., 2005). Afin de calculer la fraction prise, ce modèle requiert 11 propriétés physico-chimiques des contaminants et 105 paramètres géographiques, démographiques, météorologiques et hydrologiques, spécifiques à la région d'émission d'intérêt. Des exemples de ces paramètres intrants sont présentés à la section 1.3.5 et leur liste complète est fournie au sein du 2^e manuscrit.

2.3.1.2 Sélection des résolutions spatiales

Trois modèles spatialisés et un modèle non spatialisé ont été développés afin de pouvoir étudier la variabilité spatiale de la fraction prise pour des scénarios d'émissions canadiens. Les trois résolutions spatiales sélectionnées sont : les écozones, les provinces ainsi que les sous-bassins versants. Les écozones ont été choisies comme régions de départ car la méthodologie de LUCAS au niveau du Canada se basait sur ce type de régionalisation, comme mentionné par la revue de littérature. Les provinces ont été sélectionnées à cause d'une meilleure disponibilité de données, notamment en ce qui concerne les données d'exposition (production animale et agricole). Quant à la régionalisation des sous-bassins versants du Canada, elle a été choisie puisque la plupart des données hydrologiques ont été repérées par bassin/sous-bassin versant; de ce fait, il serait intéressant de pouvoir déterminer la variabilité spatiale de la fraction prise pour une échelle géographique plus fine que les provinces et les écozones et de tester, de la sorte, l'hypothèse de recherche.

La Figure 2.2 montre les 3 résolutions spatiales sélectionnées.

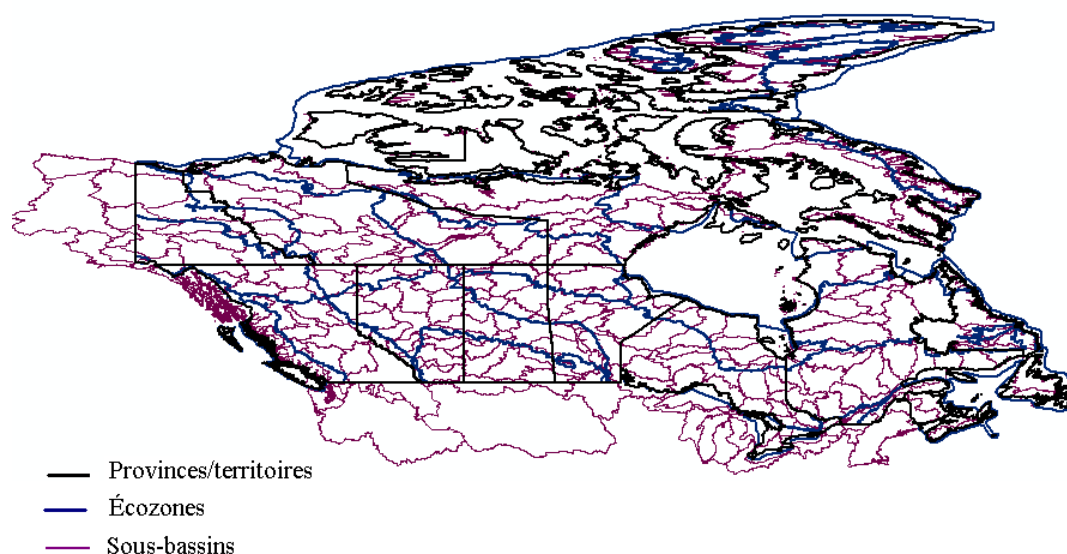


Figure 2.2 Représentation des écozones, provinces et sous-bassins versants canadiens (cartes recherchées des Ressources Naturelles du Canada (2003) et superposées à l'aide d'un système d'information géographique).

2.3.1.3 Recherche de données annuelles

Afin de pouvoir calculer la fraction prise, plusieurs données de devenir et d'exposition doivent être recherchées et ce, pour les 3 résolutions spatiales sélectionnées. Plus spécifiquement, il s'agit de rechercher des paramètres géographiques, démographiques, hydrologiques et météorologiques. Le Tableau 2.1 présente la liste des paramètres de devenir et d'exposition qui ont été recherchés pour chacune des résolutions spatiales ainsi que les sources de données. Les paragraphes qui suivent présentent, en détail, la collecte des données de devenir et d'exposition. La valeur des paramètres pour chacune des résolutions spatiales est présentée au sein du premier manuscrit.

Tableau 2.1 Paramètres de devenir et d'exposition recherchés pour chacune des résolutions spatiales.

Type de paramètre	Paramètre	Source(s)
Géographique	Superficie des terres	<ul style="list-style-type: none"> Ressources Naturelles du Canada
	Superficie des terres urbanisées	<ul style="list-style-type: none"> Blog RUIG créé par Schwarzer
	Superficie et profondeur des eaux de surface	<ul style="list-style-type: none"> Ressources Naturelles du Canada
	Superficie des zones marines	<ul style="list-style-type: none"> Blog RUIG créé par Schwarzer
	Fraction des terres couvertes de végétation	<ul style="list-style-type: none"> Blog RUIG créé par Schwarzer
Démographique	Population	<ul style="list-style-type: none"> Ressources Naturelles du Canada
	Production animale	<ul style="list-style-type: none"> Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture Statistiques Canada
	Production agricole	<ul style="list-style-type: none"> Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture Institut Nelson pour les études environnementales Statistiques Canada
Hydrologique	Sens de l'écoulement de l'eau	<ul style="list-style-type: none"> Ressources Naturelles du Canada
	Débit d'eau à l'exutoire	<ul style="list-style-type: none"> Blog RUIG créé par Schwarzer Neff, Day, Piggott, & Fuller
Météorologique	Taux de précipitation	<ul style="list-style-type: none"> Environnement Canada
	Température	<ul style="list-style-type: none"> Environnement Canada
	Taux de transport de l'air d'une maille à l'autre	<ul style="list-style-type: none"> Ressources Naturelles du Canada Geos-Chem
	Fraction d'une région et d'une zone côtière contenue dans une maille d'air	<ul style="list-style-type: none"> Blog RUIG créé par Schwarzer

Afin de rechercher ces données, plusieurs sources ont été consultées. La première est le site des Ressources Naturelles du Canada (RNCan) (2003), plus spécifiquement la base de données Géogratis. Cette dernière permet l'accès à des données sur les sous-bassins versants canadiens. Les informations qui y ont été recherchées sont les données sur la population, la superficie totale, la superficie de l'eau ainsi que la direction d'écoulement de l'eau. Les dites données sont en format Shapefile, format reconnu par un système d'information géographique (SIG) approprié. À cet effet, le logiciel ArcView (version 9) d'ESRI a été acheté. Ce logiciel permet non seulement de représenter des cartes mais aussi d'identifier toute sorte de données qui y sont rattachées (ESRI, 2006). Il importe de signaler qu'il a déjà été utilisé pour des analyses relevant de la santé humaine (Morra, Bagli, & Spadoni, 2006). De plus, le programme permet aussi de procéder à l'intersection de deux ou plusieurs cartes, pour obtenir des données sur la partie commune des cartes intersectées. Opter pour ce programme s'est aussi avéré pratique pour la collecte de certaines données quant aux écozones.

Par exemple, en interceptant la carte des écozones avec celle des sous-bassins versants, la superficie de l'eau dans chaque écozone peut être calculée. Les figures 2.3 à 2.5 montrent certains des paramètres de devenir et d'exposition au niveau des sous-bassins versants qui ont été recherchés à partir de RNCan (2003) et qui ont ensuite été adaptés en utilisant le SIG.

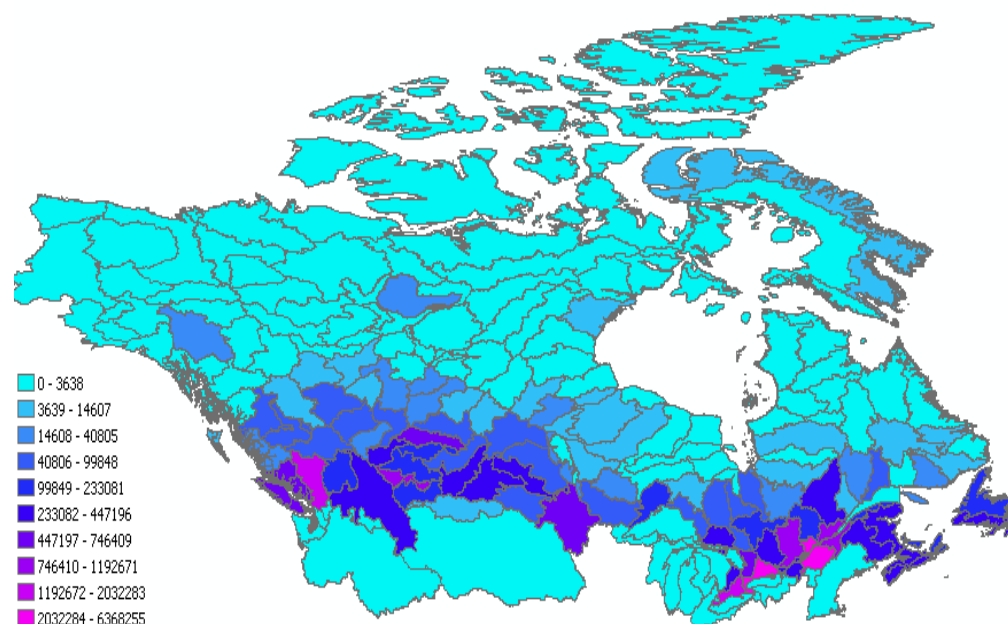


Figure 2.3 Répartition de la population au Canada.

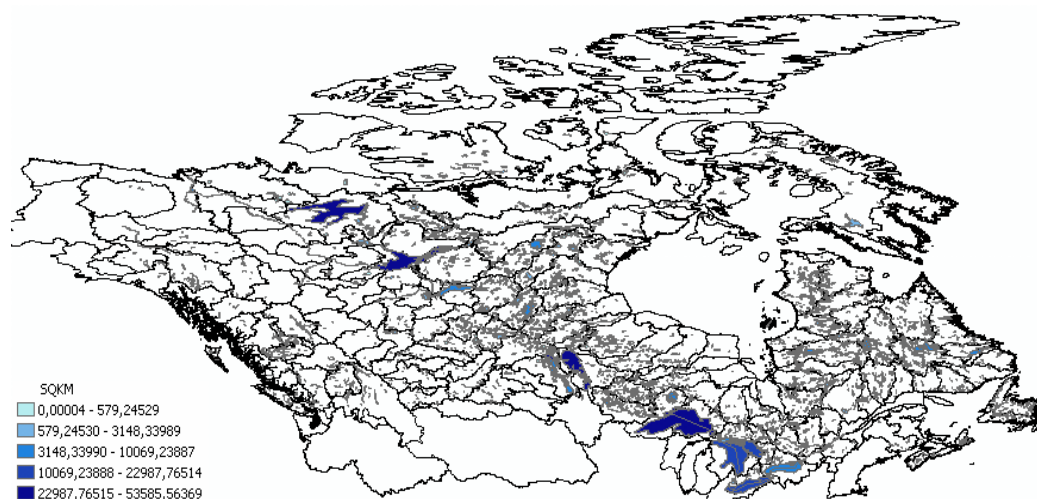


Figure 2.4 Distribution de l'eau douce au Canada.

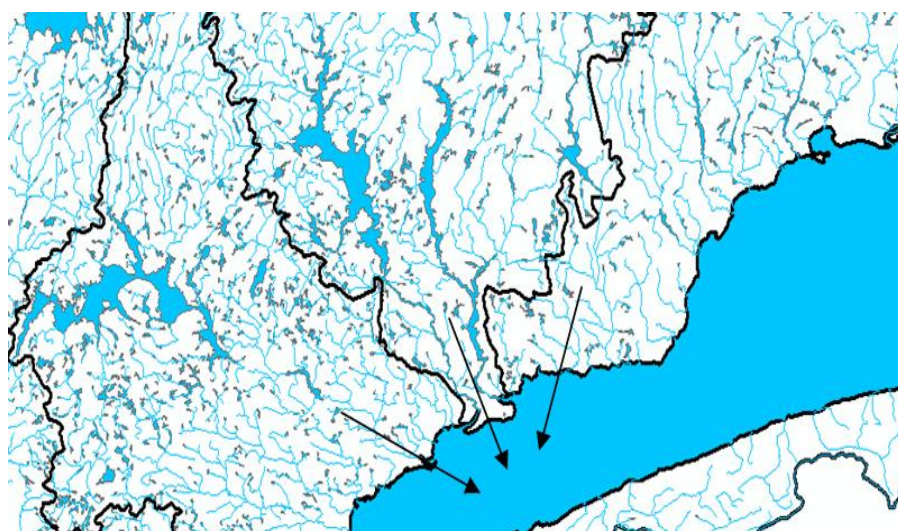


Figure 2.5 Direction de l'écoulement des eaux de surface dans les sous-bassins entourant le fleuve Saint-Laurent.

La deuxième source de données est l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO) (2006). Ce site fournit des données cartographiées sur la répartition du nombre de têtes d'animaux, tel le nombre de têtes de porcs, d'agneaux/moutons...Il a fallu d'abord transformer ces cartes au format approprié pour pouvoir en extraire les données. Ensuite, ces cartes étant mondiales, elles ont été interceptées avec la carte des sous-bassins versants pour pouvoir déterminer le nombre de têtes dans chaque sous-bassin. Pour le nombre de têtes dans les provinces, il a été recherché en majeure partie de la base de données de Statistiques Canada

(2006a). La quantité de production (en kg/an) a été déterminée en multipliant le nombre de têtes par le poids de l'animal en question et par le rendement en viande. Pour la production agricole, tels le maïs, soja etc., des cartes mondiales ont aussi été repérées mais cette fois-ci par le biais de la base de données SAGE de l'Institut Nelson pour les études environnementales (Ramankutty & Foley, 2004; Institut Nelson pour les études environnementales, 2006) fournissant des données sur la superficie cultivée du produit en question. Pour obtenir la production en kg/an, des ratios spécifiques aux provinces utilisant les données (kg/an) de production et la superficie cultivée ont été utilisés. La figure 2.6 est un exemple de carte, montrant la répartition de la production de bœufs.

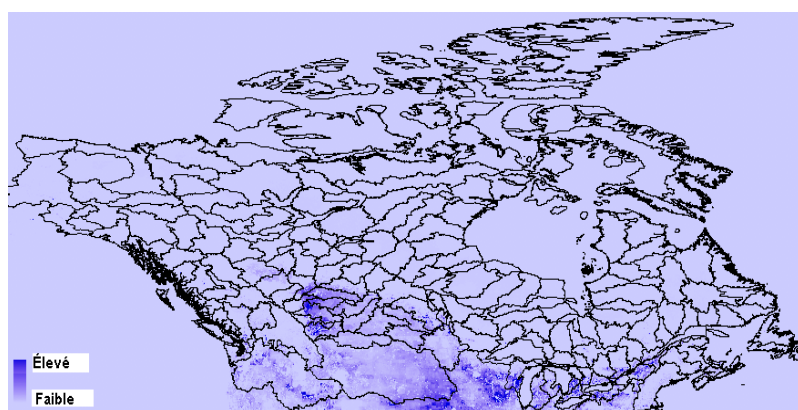


Figure 2.6 Répartition de la production de bœufs.

Une des cartes importantes est celle montrant le maillage air, d'une résolution de $2 \times 2.5^\circ$. Cette carte a été tirée d'un blog intitulé RUIG et créé dans le cadre d'une étude pour le Programme Environnemental des Nations Unies (PNUE) (Schwarzer, 2005). Elle a ensuite été superposée et interceptée avec la carte de la régionalisation considérée (p.ex. celle des sous-bassins versants); 538 cellules air superposant le Canada en ont été identifiées. L'interception précitée a servi pour déterminer deux paramètres :

- 1) la fraction d'un sous-bassin (ou écozone/province) et d'une zone côtière contenue dans une maille d'air. Cette fraction a été déterminée à l'aide de transformations effectuées en SIG. Ce paramètre est utile dans le modèle IMPACT 2002 pour identifier la région où le contaminant se trouverait lors de son éventuelle déposition;
- 2) le taux de transport de l'air (m^3/h) d'une maille à l'autre. Ce taux doit être calculé pour tenir compte du transfert du contaminant par le vent.

Voici donc la carte des mailles d'air modifiée, avec l'ajout des sous-bassins versants et des zones côtières. Il importe de signaler que la carte des zones côtières a été adaptée à partir du blog RUIG (Schwarzer, 2005), permettant de définir 4 zones côtières : l'Atlantique, la Baie d'Hudson, l'Arctique et le Pacifique. En outre, il est à noter que la superficie des mailles d'air reste la même pour une même longitude mais change avec la latitude. Cette superficie a aussi été calculée par une méthode SIG.

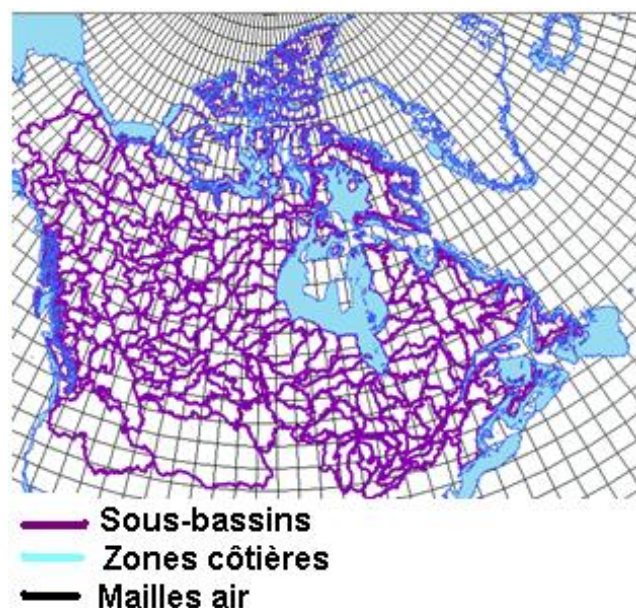


Figure 2.7 Superposition des cartes des sous-bassins, zones côtières et mailles d'air (carte des sous-bassins recherchée de RNCan (2003), cartes des zones côtières et mailles d'air recherchées du blog RUIG (Schwarzer, 2005); les 3 cartes ont été ensuite superposées avec ArcView (ESRI, 2006)).

En ce qui concerne les données de précipitations et de température, elles ont été recherchées à l'aide de base de données provenant du site web d'Environnement Canada (2004). En effet, ce site permet de connaître les moyennes de température et de précipitations pour des milliers de stations météorologiques réparties sur le territoire canadien; les informations sur la latitude et la longitude y sont fournies également. Ainsi, chaque station a-t-elle été attribuée à un sous-bassin donné et dans le cas de plusieurs stations appartenant à un même sous-bassin, la moyenne en a été considérée. Il est à noter que pour les provinces et les écozones, les données ont été prises de la publication de l'Activité Humaine et l'Environnement (Statistique Canada, 2006b).

Une recherche dans la littérature a permis de constater que le calcul des débits sortant des sous-bassins a déjà été effectué pour quelques sous-bassins canadiens (Neff, Day, Piggott, & Fuller, 2005). Quant aux sous-bassins à débit inconnu, il a été calculé selon l'équation qui suit.

Équation 2.1

$$\text{Débit (m}^3/\text{h)} = \text{Surface (m}^2\text{)} * (\text{Précipitation} - \text{Évapotranspiration}) \text{ (m/h)}$$

Alors que les données de précipitations et de surface étaient déjà collectées, une carte en format SIG pour le monde a été recherchée à partir du blog RUIG créé par Scwharzer (2005) pour les données d'évapotranspiration. Cette carte a été ensuite interceptée avec celle des sous-bassins versants.

Ces recherche et gestion de données ont pour but d'avoir un ensemble régionalisé de paramètres d'exposition et de devenir du contaminant lors d'une émission dans un certain/e sous-bassin/province/écozone au Canada.

2.3.1.4 Création de modèles spatialisés

Ces paramètres étant recherchés, trois modèles spatialisés et basés sur le cadre conceptuel du modèle IMPACT 2002 (version spatiale) ont été créés. Chaque modèle contient :

- 1) les régions considérées pour le Canada (172 pour les sous-bassins versants, 15 pour les écozones et 13 pour les provinces/territoires);
- 2) 538 mailles d'air;
- 3) 4 zones océaniques;
- 4) 1 région États-Unis;
- 5) 1 région monde.

Les États-Unis ont été inclus pour tenir compte des échanges à la frontière entre les deux pays. Le modèle Canadien basé sur les sous-bassins versants a été incorporé par la suite à celui basé sur les sous-bassins versants des États-Unis. Ainsi, un modèle spatialisé de devenir et d'exposition et spécifique au continent Nord-Américain a-t-il été développé en collaboration avec l'Université de Californie à Berkeley et l'Université du Michigan. Le manuscrit en résultant (Humbert, S., et al.,

2009) est présenté en annexe. La région monde a été incluse pour tenir compte du transport du contaminant du pays vers le reste du monde.

De plus, une version canadienne non spatialisée du modèle IMPACT 2002 a été créée pour faire une comparaison des fractions prises spatialisées avec celles non spatialisées. Cette version contient alors une seule région représentant le Canada ainsi qu'une région monde, avec une zone air et une zone côtière pour chacune de ces régions.

2.3.1.5 Calcul des fractions prises

2.3.1.5.1 Sélection des contaminants à l'étude

Afin de développer les fractions prises, un set de 32 substances organiques a été sélectionné. Ces composés chimiques ont été choisis car leurs propriétés physico-chimiques représentent bien la variabilité des propriétés physico-chimiques des substances organiques, en terme de partition environnementale et voies d'exposition, de persistance dans les compartiments environnementaux, de transport à longue distance et de capacité de rétroaction (Margni, Pennington, Birkved, Larsen, & Hauschild, 2002; Margni, 2003). Ces composés ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques obtenues à partir de Mackay et collègues (Mackay et al., 2006) sont présentés au Tableau 2.2. Les composés ont été classés par masse moléculaire croissante.

Tableau 2.2 Liste des substances considérées pour l'étude et l'analyse de la variabilité spatiale de la fraction prise ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques (Mackay et al., (2006)).

Substances	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Constante d'Henry (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Log K _{ow}	Demi-vie dans l'air (h)	Demi-vie dans l'eau (h)	Demi-vie dans les sédiments (h)	Demi-vie dans la végétation (h)
Formaldéhyde	30	3,37E-02	0,35	4	96	384	96
Méthanol	32	4,55E-01	-0,77	392	55	72	96
1,3-Butadiène	54	7,36E+03	1,99	5	170	1700	550
Ethyl acétate	88	1,34E+01	0,73	194	96	384	96
1,2-Dichloroéthane	99	1,18E+02	1,48	1700	1700	17000	5500
N-Nitrosodiéthylamine	102	3,63E-01	0,48	6	6	24	2400
p-Dichlorobenzène	147	2,41E+02	3,4	550	1700	17000	5500
Tétrachlorure de carbone	154	2,76E+03	2,64	17000	1700	17000	5500
Methomyl	162	1,84E-05	0,6	58	5520	504	504
Tétrachloroéthylène	166	1,77E+03	2,88	550	550	5500	1700
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	168	3,67E+01	2,39	17000	1700	17000	5500
Anthracène	178	5,56E+00	4,54	55	550	17000	5500
Acéphate	183	5,01E-08	-0,85	34	1257	53	53
Diméthyl phthalate	194	1,05E-02	2,12	170	170	1700	550
Propoxur	209	1,43E-04	1,5	5	550	1700	550
Thiram	240	3,04E-02	1,73	170	170	1700	550
Pronamide	256	9,77E-04	3,43	29	979	180	1932
Hexachlorobutadiène	261	1,03E+03	4,78	12828	1704	1704	1704
Hexachlorocyclopentadiène	273	2,70E+03	5,04	979	87	1680	420
Hexachlorobenzène	285	1,70E+02	5,5	7350	55000	55000	55000
Benomyl	290	4,93E-07	2,3	5	170	5500	1700
Lindane	291	5,14E-01	3,7	1040	17000	55000	17000
BPCs	292	4,15E+01	7,1	473	336	1344	336
Folpet	297	7,66E-03	2,85	24	13761	13761	13761
Captan	301	6,48E-04	2,3	17	17	550	550
2,3,7,8-TCDD	322	5,00E+00	6,8	170	550	55000	17000
Trifluralin	336	1,03E+01	5,34	170	1700	5500	1700
Aldrin	365	4,40E+00	3,01	5	17000	55000	17000
Dicofol	370	2,42E-02	5,02	112	899	384	1459
Heptachlor	373	2,94E+01	5,27	55	550	5500	1700
Heptachlor epoxide	389	2,10E+00	4,98	74	7020	96	7020
Benzène, hexabromo-	551	2,81E+00	6,07	33632	1440	5760	1440

2.3.1.5.2 Calcul de la fraction prise

Tel que déjà mentionné, la fraction prise est calculée par la multiplication des facteurs de devenir et d'exposition. L'équation 2.2, adaptée de Margni (2003), présente de manière plus détaillée le calcul de la fraction prise.

Équation 2.2

iF (adimensionnelle) = Facteur de devenir × Facteur d'exposition

$$\text{Facteur de devenir (h)} = \frac{\text{Masse}_n}{\text{Source}_m} = \frac{\int_0^t M_{n,t} dt}{S_m} = \frac{M_n}{S_m}$$

Avec :

M (kg) la masse de contaminant dans un compartiment environnemental n, déterminée par la solution de bilans massiques

S (kg/h) la source d'émission à partir du compartiment environnemental m

t (h) le temps

$$\text{Facteur d'exposition (1/an)} = \frac{1}{V_n} (\text{IR}_{n,\text{direct}} + \text{IR}_{n,\text{indirect}})$$

Avec :

V_n (m³) le volume d'un compartiment environnemental n

$\text{IR}_{n,\text{direct}}$ (m³/an) est le taux d'inhalation et d'ingestion directs

$\text{IR}_{n,\text{indirect}}$ (m³/an) est le taux d'ingestion indirecte via la bioconcentration dans les poissons ou la bioaccumulation dans la viande, le lait ou les oeufs

2.3.1.5.3 Étude et analyse de la variabilité spatiale de la fraction prise

Les fractions prises ont été développées pour des émissions dans l'eau et l'air. Une fraction prise a été calculée pour chacune des localisations d'émission et pour chaque résolution spatiale. Ainsi, pour une émission dans l'eau et pour chaque contaminant, le modèle basé sur la résolution des sous-bassins versants a-t-il été tourné 172 fois, celui basé sur les écozones 15 fois et celui basé sur les provinces/territoires 13 fois. Pour une émission dans l'air et pour un certain polluant, 538 fractions prises ont été générées pour chaque modèle afin de déterminer la fraction prise causée par une émission dans chacune des 538 mailles d'air. Ceci a permis d'étudier la variabilité spatiale de la fraction prise en fonction du lieu d'émission d'une part et de comparer cette variabilité aussi bien au sein d'une même résolution spatiale qu'entre les 3 différentes résolutions géographiques d'autre part. Il convient de signaler que l'analyse effectuée porte sur la fraction globale prise, à savoir la fraction qui est prise par la population au Canada et dans le reste du monde.

Par ailleurs, afin de démontrer l'importance d'utiliser un modèle spatialisé pour évaluer les impacts sur la santé humaine, des fractions prises proportionnelles à la densité de la population ont été développées. Ces fractions calculées avec les modèles spatialisés ont été comparées à celles calculées par le modèle non spatialisé.

Les fractions prises calculées par les modèles spatialisés et le modèle non spatialisé sont présentées au sein du premier manuscrit. L'étude de leur variabilité spatiale y est aussi présentée.

2.3.2 Évaluation de la contribution des paramètres intrants à l'incertitude de la fraction prise (Manuscrit 2)

Afin de réaliser l'analyse d'importance (aussi appelée analyse de contribution à l'incertitude), la version non spatialisée du modèle IMPACT 2002 pour le Canada a été utilisée. En plus des 32 substances sélectionnées pour l'étude de la variabilité spatiale, les contaminants organiques inclus dans l'inventaire national des rejets de polluants ont été considérés (Environnement Canada, 2009). Ceci vise à déterminer, selon le contaminant rejeté au Canada, les paramètres qui contribuent le plus à l'incertitude de la fraction prise. La liste complète des substances étudiées pour l'analyse de contribution se trouve au Tableau 2.3.

2.3.2.1 Détermination des distributions statistiques des paramètres intrants

Afin d'évaluer la fraction prise, 105 paramètres environnementaux hydrologiques, démographiques, géographiques et météorologiques (indépendants du contaminant) et 11 propriétés physico-chimiques (dépendantes du contaminant) sont utilisés. Chacun de ces paramètres et propriétés contribuent à l'incertitude de la fraction prise. En combinant l'incertitude et la sensibilité, une analyse d'importance permet d'identifier la contribution de chaque paramètre à l'incertitude globale. Afin de déterminer cette importance, il a d'abord fallu identifier les distributions statistiques définissant chacun des paramètres intrants. À cet effet, les données incorporées au modèle des sous-bassins ont été utilisées afin d'étudier les distributions statistiques de certains paramètres de devenir et d'exposition, comme par exemple les données sur la population, la production agricole et animale, la température, la superficie des eaux de surface et du sol. Ces données ont été incorporées au logiciel statistique Statistica (Statsoft, 2010) et le test de Kolmogorov-Smirnov a été réalisé afin de déterminer la distribution statistique qui est la plus appropriée à chaque série de données. Quant aux paramètres qui n'avaient pas

suffisamment de données, une distribution log-normale par défaut leur a été attribuée (MacLeod, Fraser, & Mackay, 2002). Pour les paramètres physico-chimiques et pour chaque contaminant, les données de distribution ont été recherchées à partir de Mackay et al. (2006) ainsi qu'à partir de la base de données Physprop (SRC, 2010). Pour les substances dont les données de distribution sont manquantes, une distribution log-normale et un écart-type géométrique par défaut a été supposé, selon MacLeod et al. (2002) pour les temps de demi-vie et Charles (2004) pour les coefficients de partition air-eau et octanol-eau, ainsi que pour les facteurs de bioconcentration. La liste exhaustive des distributions affectées à chaque propriété physico-chimique des contaminants est présentée au Tableau 2.3. Les distributions sont dénotées : L-lognormale; N-normale; W-Weibull; T-triangulaire; P-Pareto; R-Rayleigh. Les distributions statistiques des 105 paramètres environnementaux sont présentées au sein du 2^e manuscrit.

Tableau 2.3 Distributions statistiques des propriétés physico-chimiques (Mackay et al., 2006; SRC, 2010; MacLeod, 2002; Charles, 2004).

Substance	MW	Kow	H	t _{1/2a}	t _{1/2w}	t _{1/2d}	t _{1/2v}	t _{1/2ss}	t _{1/2sr}	t _{1/2sv}	BCF
Acétylène	L(26;1,001)	L(0,37;1,58)	L(2170;1,58)	L(472;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(3,16;4,7)
Cyanure d'hydrogène	L(27;1,001)	N(-0,25;0,46)	L(13,3;1,58)	L(11800;1,73)	L(2496;1,73)	L(5880;1,73)	L(2350;1,73)	L(2350;1,73)	L(2350;1,73)	L(2350;1,73)	L(3,16;4,7)
Éthylène	L(28;1,001)	L(1,13;1,58)	L(22800;1,73)	L(31,1;1,73)	L(348;1,73)	L(1392;1,73)	L(348;1,73)	L(348;1,73)	L(348;1,73)	L(348;1,73)	L(1,48;4,7)
Formaldéhyde	L(30;1,001)	N(0;0,53)	W(0,31;5,97)	L(2,68;1,27)	L(98,82;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(3,16;4,7)
Methanol	L(32;1,001)	N(-0,69;0,13)	T(0,4;0,7;0,5)	L(392;1,73)	L(55;1,73)	L(72;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(3,16;4,7)
Hydrazine	L(32;1,001)	N(-2,07;0,46)	L(0,06;1,58)	L(3,12;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(3,16;4,7)
Acétonitrile	L(41;1,001)	N(-0,37;0,08)	N(2,59;0,7)	W(1,46;7057)	W(2,38;451)	L(1700;1,73)	L(420;1,73)	W(2,38;451)	W(2,38;451)	W(2,38;451)	L(3,16;4,7)
Propylène	L(42;1,001)	L(1,77;1,58)	L(19600;1,58)	L(7,7;1,73)	L(269;1,73)	L(1050;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(4,6;4,7)
Acétaldehyde	L(44;1,001)	N(0,24;0,39)	N(5,9;2,65)	L(24,4;1,73)	L(55;1,73)	L(170;1,73)	L(55;1,73)	L(55;1,73)	L(55;1,73)	L(55;1,73)	L(3,16;4,7)
Oxyde d'éthylène	L(44;1,001)	N(-0,3;0,46)	L(14,8;1,58)	L(5040;1,73)	L(268;1,73)	L(6240;1,73)	L(268;1,73)	L(268;1,73)	L(268;1,73)	L(268;1,73)	L(3,16;4,7)
Propane	L(44;1,001)	L(2,36;1,001)	L(70700;1,58)	L(335;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(13,1;4,7)
Diméthylamine	L(45;1,001)	L(-0,38;0,46)	N(1,45;1,05)	L(5;1,73)	L(55;1,73)	L(550;1,73)	L(32;1,73)	L(211;1,73)	L(211;1,73)	L(211;1,73)	L(22;1,4,7)
Alcool éthylique	L(46;1,001)	N(-0,25;0,08)	N(0,5;0,27)	P(-1,81;1,19)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(13,3;1,73)	L(3,76;1,11)	L(3,76;1,11)	L(3,76;1,11)	L(3,16;4,7)
Acrylonitrile	L(53;1,001)	N(0,15;0,12)	N(10,8;2,2)	L(101;1,73)	L(4,85;1,19)	L(128,69;1,73)	L(129;1,73)	L(4,85;1,19)	L(4,85;1,19)	L(4,85;1,19)	L(1,16;1,83)
1,3-Butadiène	L(54;1,001)	N(1,93;0,24)	N(7904;1707)	L(5;1,73)	L(170;1,73)	L(1700;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(6,8;4,7)
Acroléine	L(56;1,001)	N(0,18;0,49)	N(9,69;6,2)	L(18,6;1,73)	L(5,81;0,56)	L(1776;1,73)	L(336;1,73)	L(5,81;0,56)	L(5,81;0,56)	L(5,81;0,56)	N(173;198)
Alcool propargylique	L(56;1,001)	N(-0,38;0,46)	L(0,115;1,58)	L(37;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(3,16;4,7)
Butène	L(56;1,001)	L(2,4;1,58)	L(23300;1,58)	L(14,1;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(14,06;4,7)
Alcool allylique	L(58;1,001)	L(0,17;1,58)	L(0,52;0,03)	N(11,5;8,73)	L(40,78;1,73)	L(170;1,73)	L(96;1,73)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	L(3,16;4,7)
Propionaldéhyde	L(58;1,001)	N(0,65;0,12)	L(2,2;0,27)	L(5;1,73)	L(0,22;0,98)	L(170;1,73)	L(55;1,73)	L(0,22;0,98)	L(0,22;0,98)	L(0,22;0,98)	L(3,16;4,7)
Oxide de propylène	L(58;1,001)	L(0,03;1,58)	L(6,96;1,58)	L(74;1,73)	L(192;1,73)	L(1376;1,73)	L(192;1,73)	L(192;1,73)	L(192;1,73)	L(192;1,73)	L(3,16;4,7)
Alcool isopropylique	L(60;1,001)	P(-0,12;0,17)	L(0,33;2,58)	P(-1,52;1,28)	L(4,08;2,21)	L(170;1,73)	L(96;1,73)	W(1,79;100,3)	W(1,79;100,3)	W(1,79;100,3)	L(3,16;4,7)
Éthylène glycol	L(62;1,001)	N(-1,49;0,29)	N(3E-03;3,45E-03)	P(-1,61;1,25)	W(1,86;176)	L(672;1,73)	L(168;1,73)	W(1,86;176)	W(1,86;176)	W(1,86;176)	L(3,49;8,17)
Chloroéthène	L(62;1,001)	L(1,38;1,58)	L(2780;1,58)	L(55;1,73)	L(550;1,73)	L(5500;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(3,55;4,7)
Chloroéthane	L(64;1,001)	N(1,44;0,06)	L(1110;1,58)	W(0,38;110)	W(1,26;777)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	L(6,52;4,57)	L(6,52;4,57)	L(6,52;4,57)	N(6,05;3,14)
Acrylamide	L(71;1,001)	N(-0,89;0,25)	W(0,002;0,38)	L(34,4;1,73)	L(31,5;1,73)	L(159432;1,73)	L(31,5;1,73)	L(31,5;1,73)	L(31,5;1,73)	L(31,5;1,73)	L(3,16;4,7)
Acide acrylique	L(72;1,001)	N(0,36;0,05)	L(0,04;1,58)	W(1,16;19,37)	L(4,04;0,82)	L(2496;1,73)	L(96;1,73)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	L(3,16;4,7)
1,2-Butylene oxide	L(72;1,001)	L(0,86;1,58)	L(18;1,58)	L(202;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(3,16;4,7)
Méthyléthylcétone	L(72;1,001)	R(0,3)	N(5,08;1)	P(-1,47;13,02)	W(1,72;98)	L(550;1,73)	L(96;1,73)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	L(3,16;4,7)
N,N-Diméthylformamide	L(73;1,001)	N(-1,01;0,46)	L(7,4E-03;1,58)	L(22;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(3,16;4,7)
i-Butanol-1	L(74;1,001)	N(0,48;2,29)	N(1,56;0,73)	L(56;1,73)	W(1,9;101)	L(170;1,73)	L(96;1,73)	W(1,9;101)	W(1,9;101)	W(1,9;101)	L(3,16;4,7)
n-Butanol-1	L(74;1,001)	N(0,045;0,56)	N(0,96;0,17)	L(48,3;1,73)	W(1,72;98)	L(696;1,73)	L(96;1,73)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	L(3,16;4,7)
Chlorure d'allyle	L(76;1,001)	L(1,93;1,73)	L(1100;1,58)	L(22,7;1,73)	L(260;1,73)	L(1050;1,73)	L(25,1;1,73)	L(25,1;1,73)	L(25,1;1,73)	L(25,1;1,73)	L(6,14;1,73)
Disulfure de carbone	L(76;1,001)	W(2,39;2,94)	N(1319;811,8)	L(133;1,73)	L(413;1,73)	L(1376;1,73)	L(1380;1,73)	L(1380;1,73)	L(1380;1,73)	L(1380;1,73)	L(6,22;4,7)
2-Méthoxyéthanol	L(76;1,001)	N(-0,77;0,46)	L(0,033;1,58)	L(30,8;1,73)	L(268;1,73)	L(1050;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(3,16;4,7)
Benzène	L(78;1,001)	T(488;576;644)	W(0,6;56)	L(170;1,73)	L(1700;1,73)	L(550;1,73)	N(317;190)	N(317;190)	N(317;190)	N(317;190)	N(16,26;16,45)
Pyridine	L(79;1,001)	N(0,82;0,32)	N(0,73;0,31)	W(1,46;697)	L(4,05;0,82)	L(420;1,73)	L(96;1,73)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	L(3,16;4,7)
Dichlorométhane	L(85;1,001)	N(1,33;0,13)	W(11,34;295)	L(7,32;2,56)	L(6,22;2,69)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	L(6,5;4,48)	L(6,5;4,48)	L(6,5;4,48)	N(4,32;1,58)
HCFC-22	L(86;1,001)	L(1,08;1,58)	L(4060;1,58)	P(-3,71;9,21)	L(2,7;1,73)	L(2,7;1,73)	L(2,7;1,73)	L(2,7;1,73)	L(2,7;1,73)	L(2,7;1,73)	L(1,36;4,7)
n-Hexane	L(86;1,001)	W(11,97;4,02)	N(174650;11462)	L(17;1,73)	L(550;1,73)	L(5500;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(200;4,7)
Acétate de vinyle	L(86;1,001)	N(0,57;0,24)	L(51,1;1,58)	L(55;1,73)	L(55;1,73)	L(550;1,73)	L(170;1,73)	L(170;1,73)	L(170;1,73)	L(170;1,73)	L(0,97;0,21)
Éthyl acétate	L(88;1,001)	N(0,77;0,17)	L(2,76;0,29)	L(194;1,73)	W(1,72;98)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	W(0,36;1425)
1,4-Dioxane	L(88;1,001)	N(-0,24;0,180)	N(-0,34;1,73)	W(1,46;44)	L(7,09;2,78)	L(1700;1,73)	L(2500;1,73)	W(1,79;2591)	W(1,79;2591)	W(1,79;2591)	L(3,16;4,7)
MTBE	L(88;1,001)	N(1,06;0,17)	L(4,76;0,74)	L(143;1,78)	L(1163;1,73)	L(1700;1,73)	L(2500;1,73)	L(2500;1,73)	L(2500;1,73)	L(2500;1,73)	L(3,16;4,7)
2-Nitropropane	L(89;1,001)	L(0,93;1,58)	L(11,9;1,58)	L(1480;1,73)	L(1163;1,73)	L(6240;1,73)	L(2500;1,73)	L(2500;1,73)	L(2500;1,73)	L(2500;1,73)	L(3,16;4,7)
3-Chloro-2-méthyl-1-propène	L(90;1,001)	L(2,48;1,58)	L(870;1,58)	L(9,74;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(16,19;4,7)
2-Éthoxyéthanol	L(90;1,001)	N(-0,32;0,46)	L(0,05;1,58)	L(29,4;1,73)	L(269;1,73)	L(1050;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(3,16;4,7)
Épichlorohydrine	L(92;1,001)	L(0,45;1,58)	L(3,04;1,58)	L(802;1,73)	L(196;1,73)	L(1050;1,73)	L(420;1,73)	W(2,38;451)	W(2,38;451)	W(2,38;451)	L(3,16;4,7)
Toluène	L(92;1,001)	W(11,6;2,74)	W(13,4;635)	L(17;1,73)	L(550;1,73)	L(5500;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(2,61;1,64)

Tableau 2.4 Distributions statistiques des propriétés physico-chimiques (Mackay et al., 2006; SRC, 2010; MacLeod, 2002; Charles, 2004). (suite)

Substance	MW	Kow	H	t _{1/2a}	t _{1/2w}	t _{1/2d}	t _{1/2v}	t _{1/2ss}	t _{1/2sr}	t _{1/2sv}	BCF
Aniline	L(93;1,73)	N(0,97;0,2)	W(0,21;101,42)	L(5;1,73)	L(170;1,73)	L(1700;1,73)	L(170;1,73)	L(170;1,73)	L(170;1,73)	L(170;1,73)	W(1,09;4,36)
Phénol	L(94;1,001)	L(0,38;0,07)	P(-0,86;0,11)	L(12,5;1,73)	L(22,45;1,73)	L(432;1,73)	L(132;1,73)	L(132;1,73)	L(132;1,73)	L(132;1,73)	P(-2,98;11,61)
Bromométhane	L(95;1,001)	L(1,19;1,58)	L(734;1,58)	L(8980;1,73)	L(420;1,73)	L(1680;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(1,65;4,7)
Chlorure de vinylidène	L(96;1,001)	L(2,13;1,58)	L(2610;1,58)	L(54,3;1,73)	L(11200;1,73)	L(3048;1,73)	L(6680;1,73)	L(6680;1,73)	L(6680;1,73)	L(6680;1,73)	L(8,7;4,7)
Anhydride maléique	L(98;1,001)	L(1,62;1,58)	L(0,39;1,58)	L(266;1,73)	L(4E-03;1,73)	L(4E-03;1,73)	L(4E-03;1,73)	L(4E-03;1,73)	L(4E-03;1,73)	L(4E-03;1,73)	L(3,52;4,7)
1,2-Dichloroéthane	L(99;1,001)	N(1,49;0,045)	N(117,4;40,1)	L(1700;1,73)	N(2910;1127)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	N(3860;1347)	N(3860;1347)	N(3860;1347)	N(26,2;30,8)
Éthyl acrylate	L(100;1,001)	N(0,9;0,3)	L(39,3;1,58)	L(24,1;2,97)	L(42;2,27)	L(240;1,73)	L(96;1,73)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	L(2,07;4,7)
HCFC-142b	L(100;1,001)	L(2,05;1,58)	L(5880;1,58)	L(126000;1,73)	L(3;1,73)	L(12;1,73)	L(3;1,73)	L(3;1,73)	L(3;1,73)	L(3;1,73)	L(7,6;4,7)
Méthyl méthacrylate	L(100;1,001)	N(0,87;0,33)	W(12,76;32,31)	W(1,16;8,18)	L(5,36;2,91)	L(550;1,73)	L(170;1,73)	N(336,5;237)	N(336,5;237)	N(336,5;237)	W(1,66;3,76)
N-Méthylolacrylamide	L(101;1,001)	N(-1,81;0,46)	L(9,5E-07;1,58)	L(13,6;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(3,16;4,7)
Triéthylamine	L(101;1,001)	L(1,45;1,58)	L(14,9;1,58)	L(4,16;1,73)	L(9,3;1,73)	L(9,3;1,73)	L(9,3;1,73)	L(9,3;1,73)	L(9,3;1,73)	L(9,3;1,73)	L(2,61;4,7)
N-Nitrosodiéthylamine	L(102;1,001)	L(0,48;1,58)	L(0,36;1,58)	L(6;1,73)	L(6;1,73)	L(24;1,73)	L(2400;1,73)	W(1,73;2400)	W(1,73;2400)	W(1,73;2400)	L(3,16;4,7)
Éthylène thiourée	L(102;1,001)	N(-0,66;4,58)	N(1,4E-06;4,58)	L(2,76;1,73)	L(269;1,73)	L(1050;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(3,16;4,7)
CFC-13	L(104;1,001)	L(1,65;1,58)	L(138000;1,58)	L(55000;1,73)	L(336;1,73)	L(1344;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(3,72;4,7)
Styrène	L(104;1,001)	N(2,99;0,15)	N(268;24)	L(5;1,73)	N(413;213)	L(1700;1,73)	L(550;1,73)	N(508;140)	N(508;140)	N(508;140)	L(37,3;4,7)
Éthylbenzène	L(106;1,001)	N(3,15;0,09)	N(755;101)	L(17;1,73)	L(550;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	P(-0,58;274)	P(-0,58;274)	P(-0,58;274)	N(169;185)
Xylène	L(106;1,001)	L(3,16;1,58)	L(663;1,58)	L(23,3;1,73)	L(420;1,73)	L(6480;1,73)	L(363;1,73)	L(363;1,73)	L(363;1,73)	L(363;1,73)	L(50,4;4,7)
p-Quinone	L(108;1,001)	L(0,2;1,58)	L(26;1,58)	L(1080;1,73)	L(0,03;1,73)	L(240;1,73)	L(0,03;1,73)	L(0,03;1,73)	L(0,03;1,73)	L(0,03;1,73)	L(199;4,7)
Catéchol	L(110;1,001)	N(0,94;0,11)	L(3,14E-04;1,58)	W(1,17;72,2)	W(1,17;72,2)	L(550;1,73)	L(170;1,73)	N(106;74)	N(106;74)	N(106;74)	L(3,16;4,7)
Hydroquinone	L(110;1,001)	N(0,66;0,22)	P(-1,07;9E-06)	W(2,26;17,33)	L(1,33;5,53)	L(240;1,73)	L(96;1,73)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	L(4,05;8,5)
Chlorobenzène	L(112;1,001)	W(2,86;13,36)	W(10,68;414)	L(170;1,73)	N(2339;914)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	N(3288;1681)	N(3288;1681)	N(3288;1681)	W(0,62;233)
1,2-Dichloropropane	L(113;1,001)	L(2;1,58)	N(287;62,5)	L(3,09;10,28)	L(8,85;3,52)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	L(9,14;2,46)	L(9,14;2,46)	L(9,14;2,46)	L(6,68;4,7)
HCFC-141b	L(117;1,001)	L(2,37;1,58)	L(2200;1,58)	L(65300;1,73)	L(336;1,73)	L(1344;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(13,24;4,7)
2-Butoxyéthanol	L(118;1,001)	L(0,83;1,58)	L(0,16;1,58)	L(20,7;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(3,16;4,7)
Chloroforme	L(119;1,001)	N(1,98;0,12)	L(5,97;1,21)	L(3,38;17,63)	L(7,44;2,14)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	N(3049;2242)	N(3049;2242)	N(3049;2242)	L(2,9;6,55)
Acétophénone	L(120;1,001)	L(1,63;1,58)	W(1,03;12,99)	L(550;1,73)	L(170;1,73)	L(550;1,73)	L(170;1,73)	L(170;1,73)	L(170;1,73)	L(170;1,73)	N(3,73;4,1)
CFC-12	L(120;1,001)	L(2,16;1,58)	N(33535;9415)	W(1,47;11506)	W(1,5;2198)	L(5880;1,73)	L(2350;1,73)	W(1,78;2551)	W(1,78;2551)	W(1,78;2551)	L(9,2;4,7)
Cumène	L(120;1,001)	N(3,59;0,15)	N(1227;161)	L(17;1,73)	L(550;1,73)	L(5500;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(131;4,7)
Oxide de styrène	L(120;1,001)	L(0,46;0,11)	L(1,58;1,58)	W(1,48;69,14)	N(10,39;13,08)	L(240;1,73)	L(13,8;1,73)	N(10,4;13,08)	N(10,4;13,08)	N(10,4;13,08)	L(3,47;4,7)
1,2,4-Triméthylbenzène	L(120;1,001)	N(3,71;0,08)	L(6,35;0,15)	L(17;1,73)	N(431;223,9)	L(5500;1,73)	L(1700;1,73)	L(6,22;0,98)	L(6,22;0,98)	L(6,22;0,98)	L(124,5;4,7)
N,N-Diméthylaniline	L(121;1,001)	N(2,19;0,42)	L(5,68;1,58)	L(11,9;1,73)	W(0,74;662)	L(1700;1,73)	L(2500;1,73)	W(1,8;2591)	W(1,8;2591)	W(1,8;2591)	L(11,99;4,7)
2,4-Diaminotoluène	L(122;1,001)	L(0,14;1,58)	L(7,9E-05;1,58)	L(2,01;1,73)	L(60,91;1,73)	L(6240;1,73)	L(2500;1,73)	L(2500;1,73)	L(2500;1,73)	L(2500;1,73)	L(3,16;4,7)
Nitrobenzène	L(123;1,001)	L(0,62;1,15)	L(0,67;2,17)	L(0,81;2,94)	W(1,21;2131)	L(5500;1,73)	L(1700;1,73)	W(1,21;2131)	W(1,21;2131)	W(1,21;2131)	N(18;12,8)
Benzyl chloride	L(126;1,001)	L(2,3;1,58)	L(41,2;1,58)	W(1,47;118)	W(1,04;111)	L(336;1,73)	L(66;1,73)	W(1,04;111)	W(1,04;111)	W(1,04;111)	L(11,78;4,7)
Naphtalène	L(128;1,001)	L(1,19;1,06)	L(3,98;1,21)	L(17;1,73)	L(170;1,73)	L(5500;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	P(-1,57;251)
Quinoline	L(129;1,001)	N(2,04;0,13)	N(0,07;0,06)	L(55;1,73)	L(170;1,73)	L(1700;1,73)	L(550;1,73)	L(5,23;0,87)	L(5,23;0,87)	L(5,23;0,87)	L(7,29;4,7)
Trichloroéthylène	L(131;1,001)	L(2,53;1,58)	L(985;1,58)	L(170;1,73)	L(550;1,73)	L(5500;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(14,57;4,7)
1,1,2-Trichloroéthane	L(133;1,001)	L(0,75;0,09)	L(4,57;0,19)	L(1960;1,73)	W(3,29;6535)	L(19680;1,73)	L(6010;1,73)	W(3,29;6535)	W(3,29;6535)	W(3,29;6535)	L(2,62;0,73)
D-Limonène	L(136;1,001)	L(4,57;1,58)	L(2570;1,58)	L(2,25;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(659;4,7)
CFC-11	L(137;1,001)	L(2,53;1,58)	W(17,28;11791)	L(17000;1,73)	W(1,94;10108)	L(55000;1,73)	L(55000;1,73)	W(0,95;17993)	W(0,95;17993)	W(0,95;17993)	L(17,71;4,7)
p-Nitrophénol	L(139;1,001)	L(0,28;1,54)	P(-2,66;6E-06)	W(1,48;81,4)	L(3,88;2,56)	L(199;1,73)	L(23;1,73)	N(22,8;4,91)	N(22,8;4,91)	N(22,8;4,91)	W(0,68;91,73)
Chlorure de benzoyle	L(140;1,001)	L(1,44;1,58)	L(12,3;1,58)	L(217;1,73)	L(0,02;1,73)	L(1680;1,73)	L(0,02;1,73)	L(0,02;1,73)	L(0,02;1,73)	L(0,02;1,73)	L(2,55;4,7)
p-Dichlorobenzène	L(147;1,001)	N(3,57;0,18)	N(308;73,88)	L(6,41;1,04)	L(1700;1,73)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	W(0,68;1340)
o-Dichlorobenzène	L(147;1,001)	N(3,49;0,165)	L(5,55;1,31)	L(6,21;2,56)	L(7,44;2,11)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	N(3049;2242)	N(3049;2242)	N(3049;2242)	L(5,72;5,99)
p-Dichlorobenzène	L(147;1,001)	L(3,57;1,58)	L(241;1,58)	L(550;1,73)	L(1700;1,73)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(88,88;4,7)
4,6-Dinitro-o-crésol	L(148;1,001)	W(2,1;30,27)	N(2,34;0,34)	W(1,41;1560)	L(6,14;5,05)	L(119;1,73)	L(336;1,73)	W(2,97;365)	W(2,97;365)	W(2,97;365)	L(3,44;3,03)
Anhydride phtalique	L(148;1,001)	L(1,6;1,58)	L(514;1,73)	L(0,23;1,73)	L(63,5;1,73)	L(0,23;1,73)	L(0,23;1,73)	L(0,23;1,73)	L(0,23;1,73)	L(0,23;1,73)	L(3,4;4,7)
Halon 1301	L(149;1,001)	L(1,86;1,58)	L(49900;1,58)	L(385000;1,73)	L(336;1,73)	L(1344;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(5,4;4,7)
Acénaphthylène	L(152;1,001)	N(3,8;0,19)	L(2,46;0,05)	L(3,5;1,73)	N(941;589)	L(384;1,73)	L(1230;1,73)	N(1225;171)	N(1225;171)	N(1225;171)	L(215;4,7)

Tableau 2.4 Distributions statistiques des propriétés physico-chimiques (Mackay et al., 2006; SRC, 2010; MacLeod, 2002; Charles, 2004). (suite)

Substance	MW	Kow	H	t _{1/2a}	t _{1/2w}	t _{1/2d}	t _{1/2v}	t _{1/2ss}	t _{1/2sr}	t _{1/2sv}	BCF
Tétrachlorure de carbone	L(153;1,001)	N(2,67;0,106)	L(2760;1,58)	L(17000;1,73)	L(1700;1,73)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(30,14;4,7)
Biphényle	L(154;1,001)	W(17,5;4,08)	W(1,65;41,46)	W(1,27;54,46)	N(112,94;66,94)	L(1700;1,73)	L(550;1,73)	W(1,05;212)	W(1,05;212)	W(1,05;212)	T(2,45;2,5;3,4)
Acénaphthène	L(154;1,001)	L(3,92;1,58)	N(15,03;5,91)	L(1,77;1,76)	L(4,13;2,37)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	L(7,2;1,27)	L(7,2;1,27)	L(7,2;1,27)	L(208;4,7)
CFC-115	L(154;1,001)	L(2,47;1,58)	L(266000;1,58)	L(17000;1,73)	L(336;1,73)	L(1344;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(15,87;4,7)
Méthomyl	L(162;1,001)	W(0,47;1,2)	N(2,2E-05;3E-05)	L(58;1,73)	L(5520;1,73)	L(504;1,73)	L(504;1,73)	L(504;1,73)	L(504;1,73)	L(504;1,73)	L(3,16;4,7)
Safrole	L(162;1,001)	L(3,45;1,58)	L(0,91;1,58)	L(5,09;1,73)	L(269;1,73)	L(1050;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(90,15;4,7)
2,4-Dichlorophénol	L(163;1,001)	N(3,14;0,2)	N(0,33;0,1)	L(4,16;2,56)	L(55;1,73)	L(1700;1,73)	L(550;1,73)	L(6,3;2,5)	L(6,3;2,5)	L(6,3;2,5)	L(3,64;4,66)
Halon 1211	L(165;1,001)	L(1,9;1,58)	L(9400;1,58)	L(38500;1,73)	L(336;1,73)	L(1344;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(5,85;4,7)
Fluorène	L(166;1,001)	N(2,84;0,41)	L(1770;1,58)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(5500;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(82,79;4,7)
Tetrachloroéthylène	L(166;1,001)	W(54,88;4,17)	L(5,42;9,66)	N(37,86;28,51)	L(6,79;0,41)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	L(7,37;0,87)	L(7,37;0,87)	L(7,37;0,87)	PC(0,47;8,71)
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	L(167;1,001)	N(2,65;0,21)	N(4,28;8,11)	W(1,18;18,69)	L(1700;1,73)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(53,6;53,02)
2-Mercaptobenzothiazole	L(167;1,001)	L(2,42;1,58)	L(3,6E-03;1,58)	L(9,48;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(14,57;4,7)
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	L(168;1,001)	L(2,93;1,58)	W(25;276)	L(5,31;4,07)	N(957;712)	L(9984;1,73)	L(810;1,73)	L(810;1,73)	L(810;1,73)	L(810;1,73)	L(36,19;4,7)
Diphénylamine	L(169;1,001)	N(3,0;595)	N(0,191;0,144)	L(0,22;3,74)	L(5,08;6,02)	L(550;1,73)	L(170;1,73)	N(336;237)	N(336;237)	N(336;237)	L(99;4,7)
o-Phénylphénol	L(170;1,001)	L(3,09;1,58)	L(0,11;1,58)	L(0,96;2,47)	L(5,56;2,02)	L(240;1,73)	L(96;1,73)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	W(1,72;98)	L(47,8;4,7)
CFC-114	L(171;1,001)	L(2,82;1,58)	L(280000;1,58)	L(126000;1,73)	L(336;1,73)	L(1344;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(29,61;4,7)
Toluène diisocyanate	L(174;1,001)	L(3,74;1,58)	L(1,11;1,58)	L(54,5;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(151;4,7)
Anthracène	L(178;1,001)	W(0,48;0,76)	N(5,44;2,52)	L(55;1,73)	L(550;1,73)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(6,91;1,9)
Phénanthrène	L(178;1,001)	W(42,24;4,55)	L(1,32;0,3)	L(55;1,73)	L(550;1,73)	L(16992;1,73)	L(550;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	W(0,52;2034)
1,2,4-Trichlorobenzène	L(181;1,001)	N(4,02;0,14)	N(146,8;37,7)	W(1,52;696)	L(1700;1,73)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	L(6,75;1,12)	L(6,75;1,12)	L(6,75;1,12)	W(1,15;1579)
2,4-Dinitrotoluène	L(182;1,001)	N(2,0;0,29)	W(0,64;0,1)	W(0,68;808)	L(2,72;3,63)	L(5500;1,73)	L(1700;1,73)	L(7,44;2,14)	L(7,44;2,14)	L(7,44;2,14)	W(0,73;53)
2,6-Dinitrotoluène	L(182;1,001)	L(20,4;2,04)	W(0,36;1,93)	L(1790;1,73)	W(1,57;9,57)	L(174;1,73)	L(2500;1,73)	W(1,79;2591)	W(1,79;2591)	W(1,79;2591)	L(4,27;19,4)
Acéphate	L(183;1,001)	N(-0,63;1,25)	N(5,6E-08;6,3E-09)	L(34;1,73)	L(1257;1,73)	L(53;1,73)	L(53;1,73)	L(53;1,73)	L(53;1,73)	L(53;1,73)	L(3,16;4,7)
Acide nitrilotriacétique	L(191;1,001)	N(-3,81;0,46)	L(1,3E-05;1,58)	L(4,42;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(372;1,73)	L(372;1,73)	L(372;1,73)	L(372;1,73)	L(3,16;4,7)
Diméthyl phthalate	L(194;1,001)	L(0,54;0,09)	W(0,88;0,033)	L(170;1,73)	L(170;1,73)	L(1700;1,73)	L(550;1,73)	W(0,98;0,228)	W(0,98;0,228)	W(0,98;0,228)	W(1,31;28,37)
N-Nitrosodiphénylamine	L(198;1,001)	L(3,13;1,58)	L(75,28;1,58)	N(3,73;2,81)	N(378;339)	L(5500;1,73)	L(1700;1,73)	N(378;339)	N(378;339)	N(378;339)	R(187,2)
Pentachloroéthane	L(202;1,001)	N(3,01;0,16)	N(200;4,56)	L(17000;1,73)	L(1700;1,73)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	L(5500;1,73)	N(63,76;4,1)
Fluoranthène	L(202;1,001)	N(4,94;0,03)	L(0,25;0,53)	L(170;1,73)	L(1700;1,73)	L(55000;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	L(8,86;1,87)
Pyrène	L(202;1,001)	L(1,61;0,044)	N(1,33;0,55)	L(170;1,73)	L(1700;1,73)	L(55000;1,73)	L(17000;1,73)	P(-3,08;12,91)	P(-3,08;12,91)	P(-3,08;12,91)	W(0,38;3806)
Propoxur	L(209;1,73)	N(1,67;0,24)	N(8E-05;6,8E-05)	N(3,76;2,84)	N(355;304)	L(1700;1,73)	L(550;1,73)	N(355;304)	N(355;304)	N(355;304)	L(2,96;4,7)
2,6-Di-t-butyl-4-méthylphénol	L(220;1,001)	L(5,1;1,58)	L(0,41;1,58)	L(21,1;1,73)	L(336;1,73)	L(1344;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(598;4,7)
Diéthyl phthalate	L(222;1,001)	W(4,86;2,74)	W(0,39;0,35)	L(170;1,73)	L(5,59;3,42)	L(1700;1,73)	L(550;1,73)	W(1,14;597)	W(1,14;597)	W(1,14;597)	N(54,13;50,62)
Nitroglycérine	L(227;1,001)	L(1,62;1,58)	L(9,51;1,58)	L(351;1,73)	L(74,6;1,73)	L(270;1,73)	L(108;1,73)	L(108;1,73)	L(108;1,73)	L(108;1,73)	L(3,53;4,7)
p,p'-Isopropylidenediphénol	L(228;1,001)	L(3,32;1,58)	L(1E-06;1,58)	L(4,78;1,73)	L(47,7;1,73)	L(5430;1,73)	L(2170;1,73)	L(2170;1,73)	L(2170;1,73)	L(2170;1,73)	L(71,85;4,7)
Benzo(a)anthracène	L(228;1,001)	W(35,6;5,74)	N(0,83;0,52)	L(170;1,73)	L(1700;1,73)	L(55000;1,73)	L(1700;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	L(10,33;0,95)
Benzo(a)phenanthrène	L(228;1,001)	W(56,82;5,81)	N(0,31;0,25)	L(170;1,73)	L(1700;1,73)	L(55000;1,73)	L(1700;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	L(5939;4,7)
Hexachloroéthane	L(236;1,001)	N(3,93;0,09)	L(5,41;1,59)	L(17000;1,73)	L(1700;1,73)	L(17000;1,73)	L(5500;1,73)	N(3049;2242)	N(3049;2242)	N(3049;2242)	L(7,71;11,7)
Thiram	L(240;1,001)	L(1,73;1,58)	N(0,02;0,012)	L(170;1,73)	L(170;1,73)	L(1700;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(4,23;4,7)
Méthylènebis(phénylisocyanate)	L(250;1,001)	L(5,22;1,58)	L(0,09;1,58)	L(33;1,73)	L(15;1,73)	L(60;1,73)	L(15;1,73)	L(15;1,73)	L(15;1,73)	L(15;1,73)	L(2070;4,7)
Benzo(a)pyrène	L(252;1,001)	W(23,8;6,44)	L(0,05;1,58)	L(170;1,73)	L(1700;1,73)	L(55000;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	N(3,6;1,41)
Benzo(k)fluoranthène	L(252;1,001)	T(5,9;6;7,2)	L(0,06;1,58)	L(170;1,73)	W(0,52;336)	L(55000;1,73)	L(1700;1,73)	L(10,25;0,49)	L(10,25;0,49)	L(10,25;0,49)	L(10110;4,7)
Benzo(b)fluoranthène	L(253;1,001)	L(5,78;1,001)	L(0,066;1,58)	L(21;1,73)	L(365;1,73)	L(33576;1,73)	L(494;1,73)	L(11600;1,73)	L(11600;1,73)	L(11600;1,73)	L(5631;4,7)
Pronamide	L(256;1,001)	N(3,38;0,38)	W(0,58;0,24)	L(29,08;1,73)	L(978;1,73)	L(180;1,73)	L(1932;1,73)	L(1932;1,73)	L(1932;1,73)	L(1932;1,73)	N(102,3;71,6)
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	L(256;1,001)	L(1,78;0,03)	L(3,1E-03;1,58)	L(2,4;1,73)	P(-2,63;1,37)	L(2304;1,73)	L(576;1,73)	L(573;78,5)	L(573;78,5)	L(573;78,5)	L(5834;4,7)
Hexachlorobutadiène	L(261;1,001)	N(4,84;0,07)	L(1030;1,58)	L(12827;1,73)	L(1704;1,73)	L(1704;1,73)	L(1704;1,73)	L(1704;1,73)	L(1704;1,73)	L(1704;1,73)	L(956,7;4,7)
Alcool furfurylique	L(263;1,001)	L(0,89;0,29)	R(0,01)	L(1,59;1,27)	L(550;1,73)	L(1700;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(3,86;3,5)
p,p'-Méthylènebis(2-chloroaniline)	L(267;1,001)	L(3,91;1,58)	L(4E-06;1,58)	L(4,97;1,73)	L(336;1,73)	L(9984;1,73)	L(2500;1,73)	L(2500;1,73)	L(2500;1,73)	L(2500;1,73)	L(204,5;4,7)
Cétone de Michler	L(268;1,001)	L(3,87;1,58)	L(49E-06;1,58)	L(1,88;1,73)	L(336;1,73)	L(1344;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(27,54;4,7)
3-Méthylcholanthrène	L(268;1,001)	N(6,67;0,32)	L(0,52;1,58)	W(1,47;1,76)	N(23621;7811)	L(96432;1,73)	L(24100;1,73)	N(23621;7811)	N(23621;7811)	N(23621;7811)	L(17510;4,7)

Tableau 2.4 Distributions statistiques des propriétés physico-chimiques (Mackay et al., 2006; SRC, 2010; MacLeod, 2002; Charles, 2004). (suite)

Substance	MW	Kow	H	t _{1/2a}	t _{1/2w}	t _{1/2d}	t _{1/2v}	t _{1/2ss}	t _{1/2sr}	t _{1/2sv}	BCF
C.I. Jaune Disperse 3	L(269;1,001)	L(3,98;1,58)	L(1,5E-06;1,58)	L(17,9;1,73)	L(96;1,73)	L(384;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(96;1,73)	L(10;4,7)
Hexachlorocyclopentadiène	L(272;1,001)	L(5,04;1,58)	L(2700;1,58)	L(979;1,73)	L(86;1,73)	L(1680;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(420;1,73)	L(1516;4,7)
Benzo(g,h,i)pérylène	L(276;1,001)	W(55,54;6,99)	L(0,033;1,58)	L(170;1,73)	L(1700;1,73)	L(55000;1,73)	L(1700;1,73)	L(9,64;0,08)	L(9,64;0,08)	L(9,64;0,08)	L(25420;4,7)
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	L(276;1,001)	N(7,32;0,74)	L(0,035;1,58)	L(6;1,73)	L(15883;1,73)	L(15883;1,73)	L(309;1,73)	L(16000;1,73)	L(16000;1,73)	L(16000;1,73)	L(28620;4,7)
Dibutyl phthalate	L(278;1,001)	N(4,36;0,57)	N(-1,98;0,46)	L(55;1,73)	W(1,28;167)	L(1700;1,73)	L(550;1,73)	L(5,39;3,22)	L(5,39;3,22)	L(5,39;3,22)	L(7,41;2,66)
Dibenzo(a,h)anthracène	L(278;1,001)	L(6,75;1,58)	L(0,01;1,58)	L(7,7;1,73)	L(394;1,73)	L(48132;1,73)	L(15600;1,73)	L(15600;1,73)	L(15600;1,73)	L(15600;1,73)	L(21670;4,7)
Hexachlorobenzène	L(285;1,001)	W(5,78;10,08)	W(1,88;96,62)	W(1,21;16246)	N(40634;14614)	L(55000;1,73)	L(55000;1,73)	N(40634;14614)	N(40634;14614)	N(40634;14614)	W(0,19;1925)
Lindane	L(290;1,001)	N(3,93;1,04)	N(0,24;0,19)	L(1040;1,73)	L(17000;1,73)	L(55000;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	W(0,15;749)
Bénomyl	L(290;1,001)	N(2,25;0,78)	L(4,9E-07;1,58)	L(5;1,73)	L(170;1,73)	L(5500;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	W(0,49;67,4)
BPCs	L(292;1,001)	W(1,33;7,91)	L(3,43;1,58)	W(0,73;126)	W(1,37;170)	L(1344;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	W(0,45;19475)
Folpet	L(297;1,001)	N(3,11;0,37)	L(0,03;1,58)	L(24,45;1,73)	L(13761;1,73)	L(13761;1,73)	L(13761;1,73)	L(13761;1,73)	L(13761;1,73)	L(13761;1,73)	N(62,37;23,91)
Captan	L(300;1,001)	W(6,45;2,49)	L(6,5E-04;1,58)	L(17;1,73)	L(17;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	N(352;429)
Butyl benzyl phthalate	L(312;1,001)	W(7;5,06)	W(0,99;0,29)	L(55;1,73)	L(170;1,73)	L(1700;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	L(550;1,73)	N(3,53;0,93)
2,3,7,8-TCDD	L(322;1,001)	T(5,4;6,2;8,9)	W(0,51;2,09)	L(170;1,73)	L(550;1,73)	L(55000;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	L(17000;1,73)	W(0,29;124667)
Trifluralin	L(333;1,001)	N(4,31;1,01)	W(1,97;10,07)	L(170;1,73)	L(1700;1,73)	L(5500;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	W(0,52;15006)
Aldrine	L(365;1,001)	W(3,94;5,97)	N(34,92;33,51)	N(4,46;3,51)	N(8594;8217)	L(55000;1,73)	L(17000;1,73)	N(8594;8217)	N(8594;8217)	N(8594;8217)	W(0,17;10141)
Dicofol	L(370;1,001)	N(4,97;1,26)	L(0,02;1,58)	L(112,2;1,73)	L(889;1,73)	L(384;1,73)	L(1459;1,73)	L(1459;1,73)	L(1459;1,73)	L(1459;1,73)	W(7098;10298)
Heptachlor	L(373;1,001)	N(4,77;0,75)	L(29,4;1,58)	N(36,96;23,91)	W(0,89;177)	L(5500;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	L(1700;1,73)	N(11830;16017)
Époxyde d'heptachlore	L(389;1,001)	N(4,62;0,76)	W(0,46;39,25)	L(74,42;1,73)	W(1,2;6455)	L(96;1,73)	L(7020;1,73)	W(1,2;6455)	W(1,2;6455)	W(1,2;6455)	W(0,27;9996)
Acide chlorendique	L(389;1,001)	L(3,14;1,58)	L(1,12E-08;1,58)	L(47,1;1,73)	L(336;1,73)	L(1344;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(3,16;4,7)
Di(n-octyl) phthalate	L(390;1,001)	N(8,06;0,04)	W(0,57;2,05)	N(22,76;1,42)	L(5,79;1,73)	L(6540;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(10,69;6,37)
Bis(2-éthylhexyl) phthalate	L(390;1,001)	N(6,54;3,09)	N(1,67;1,61)	L(2,66;1,3)	L(5,44;0,65)	L(1700;1,73)	L(550;1,73)	L(5,74;1,73)	L(5,74;1,73)	L(5,74;1,73)	L(7,24;6,38)
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-diox	L(391;1,001)	N(7,68;0,58)	N(0,57;0,32)	L(1230;1,73)	L(1440;1,73)	L(5760;1,73)	L(1440;1,73)	L(1440;1,73)	L(1440;1,73)	L(1440;1,73)	L(8,87;2,45)
Hexachlorophène	L(407;1,001)	L(7,54;1,58)	L(5,5E-08;1,58)	L(177;1,73)	L(6936;1,73)	L(27744;1,73)	L(6940;1,73)	L(6940;1,73)	L(6940;1,73)	L(6940;1,73)	L(4680;1,73)
Cyperméthrine	L(416;1,001)	N(5,54;0,91)	N(0,035;0,03)	L(18;1,73)	L(120;1,73)	L(1247;1,73)	L(1247;1,73)	L(1247;1,73)	L(1247;1,73)	L(1247;1,73)	W(0,66;835)
Mirex	L(545;1,001)	W(7,05;11,43)	L(81,3;1,58)	L(170;1,73)	L(170;1,73)	L(55000;1,73)	L(55000;1,73)	L(55000;1,73)	L(55000;1,73)	L(55000;1,73)	W(0,15;13148)
Dinitrotoluène	L(546;1,001)	L(2,18;1,58)	L(9,26E-03;1,58)	L(2010;1,73)	L(336;1,73)	L(1344;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(9,47;4,7)
Benzène, hexabromo-	L(551;1,001)	N(6,77;0,82)	L(0,047;2,01)	L(33623;1,73)	L(1440;1,73)	L(5760;1,73)	L(1440;1,73)	L(1440;1,73)	L(1440;1,73)	L(1440;1,73)	N(56491;43272)
C.I. Vert Acide 3	L(691;1,001)	L(-3,2;1,58)	L(4,8E-24;1,59)	L(0,93;1,73)	L(336;1,73)	L(1344;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(3,16;4,7)
C.I. Bleu Direct 218	L(877;1,001)	L(3,39;1,58)	L(8,55E-39;1,58)	L(6,2;1,73)	L(336;1,73)	L(1344;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(336;1,73)	L(3,16;4,7)
Éther décabromodiphénylique	L(959;1,001)	L(12,11;1,58)	L(11,9E-04;1,58)	L(11400;1,73)	L(6540;1,73)	L(26160;1,73)	L(6540;1,73)	L(6540;1,73)	L(6540;1,73)	L(6540;1,73)	L(3,16;4,7)

2.3.2.2 Analyse d'importance

Une fois que les distributions des paramètres de devenir et d'exposition sont déterminées pour chaque substance, il a été possible de réaliser l'analyse d'importance permettant de déterminer la contribution de chaque paramètre intrant à l'incertitude de la fraction prise. Le logiciel utilisé à cet effet est Analytica (Lumina Decisions System inc., 2009). C'est pourquoi l'interface du modèle IMPACT 2002 a d'abord été transférée sous l'interface Analytica. L'analyse d'importance a ensuite été réalisée en utilisant la corrélation de Spearman. Ainsi, la contribution de chaque paramètre de devenir et d'exposition a-t-elle été déterminée pour des émissions dans l'air, l'eau et le sol, pour chaque contaminant considéré. De plus, 10 000 simulations Monte Carlo ont été réalisées pour chaque substance, afin de déterminer l'incertitude de l'iF. De plus amples détails sur l'analyse d'importance et d'incertitude se retrouvent au sein du 2^e manuscrit.

2.3.2.3 Analyse topologique

Les résultats d'importance ont ensuite été explorés statistiquement sous le logiciel Statistica (Statsoft, 2010). Une analyse topologique utilisant le « k-means clustering » a permis de regrouper les valeurs d'importance de manière à déceler une variabilité minimale au sein d'un même groupe (« cluster ») et maximale entre les divers groupes. De ce fait, l'identification des groupes ou classes de substances pour lesquelles les mêmes paramètres contribuaient le plus à l'incertitude de la fraction prise est rendue possible.

2.3.3 Évaluation de la variabilité saisonnière de la fraction prise (Manuscrit 3)

2.3.3.1 Sélection des modèles

Les modèles sélectionnés pour déterminer la variabilité saisonnière de la fraction prise sont :

- 1) le modèle canadien non spatialisé basé sur le cadre conceptuel du modèle IMPACT 2002; ce modèle a été sélectionné pour évaluer la variabilité saisonnière au sein d'un pays montrant des variations saisonnières importantes des paramètres de devenir et d'exposition (comme le Canada);
- 2) le modèle consensus et non spatialisé USEtox; ce modèle a été sélectionné pour évaluer la variabilité saisonnière pour des conditions globales de température et précipitation.

2.3.3.2 Sélection des saisons

L'objectif de l'évaluation de la variabilité saisonnière de la fraction prise est de vérifier la nécessité d'une différenciation saisonnière. Pour cela, les saisons présentant des conditions extrêmes de paramètres environnementaux ont été sélectionnées. En conséquence, les saisons d'été (juin à septembre) et d'hiver (décembre à mars) ont été prises en compte.

2.3.3.3 Recherche de données saisonnières

2.3.3.3.1 Paramètres variés en fonction des saisons sélectionnées

Tel que mentionné précédemment, le modèle IMPACT 2002 prend en compte 11 propriétés physico-chimiques et 105 paramètres environnementaux. Le manuscrit 2 a permis de déterminer les paramètres qui contribuent le plus à l'incertitude et à la sensibilité de la fraction prise. À cet effet, les paramètres suivants ont été déterminés pour les saisons d'été et d'hiver :

- température;
- taux de précipitations;
- coefficient de partition octanol-eau (K_{ow});
- constante d'Henry (H);
- temps de demi-vie dans l'air ($t_{1/2a}$);
- temps de demi-vie dans l'eau ($t_{1/2w}$);

En plus de ces paramètres, la pression de vapeur estivale et hivernale a aussi été recherchée pour le modèle USEtox.

2.3.3.3.2 Sources de données

Pour le Canada, la température et le taux de précipitation pour les 2 saisons ont été recherchés à partir des bases de données d'Environnement Canada (2010) et des Ressources Naturelles du Canada (2007). La température moyenne au Canada est de 12°C et de -18°C pour l'été et l'hiver respectivement. Le taux de précipitations moyen est de 210 mm/an l'été et 134 mm/an l'hiver. Pour le contexte global, les températures estivale et hivernale sont de 15.6°C et 12.1°C, respectivement (National oceanic and atmospheric administration, 2010). Bien que le taux de

précipitations pour l'été et l'hiver varie au sein des continents, il demeure relativement constant à l'échelle globale. Ainsi, le taux considéré est-il de 1000 mm/an (Global Precipitation and Climatology Center, 2011).

Afin de rechercher les valeurs de K_{ow} pour l'été et l'hiver, l'intégration de l'équation de Van't Hoff a été utilisée, selon l'équation qui suit (Schwarzenbach, 2002).

Équation 2.3

$$K_{OW\text{ été / hiver}} = K_{OW\ 298,15} \times \exp\left(-\frac{\Delta H_{OW}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{été / hiver}}} - \frac{1}{298,15}\right)\right)$$

K_{OW} coefficient de partition octanol-eau ($L_{\text{octanol}}/L_{\text{eau}}$)

ΔH_{OW} changement d'enthalpie standard pour la partition octanol-eau (J/mole)

$$\Delta H_{OW} = H_o^e - H_w^e$$

H_o^e et H_w^e excès d'enthalpie dans les phases octanol et eau, respectivement (J/mole)

R constante universelle des gaz parfaits (J/mole.K)

T température (K)

Lorsque disponible, la valeur de ΔH_{ow} a été recherchée de la littérature. Pour les contaminants que seules les valeurs de l'excès d'enthalpie dans l'eau sont disponibles, la valeur de l'excès d'enthalpie dans l'octanol est supposée de 10 kJ/mole. Pour les substances où aucune valeur n'est disponible, l'excès d'enthalpie dans les phases octanol et eau a été considéré égal à 10 et 0 kJ/mole, respectivement. Ces hypothèses sont valides pour la plupart des composés organiques (Schwarzenbach, 2002). Elles ont été vérifiées par des analyses de sensibilité, tel que décrit au sein du 3^e manuscrit.

Quant à la constante d'Henry, elle a aussi été déterminée par l'intégration de l'équation de Van't Hoff, selon l'équation 2.4 (Schwarzenbach, 2002; Sander, 1999).

Équation 2.4

$$H_{\text{été / hiver}} = H_{298,15} \times \exp\left(-\frac{\Delta H_{aw}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{été / hiver}}} - \frac{1}{298,15}\right)\right)$$

H constante d'Henry ($\text{Pa.m}^3/\text{mole}$)

ΔH_{aw} changement d'enthalpie standard pour la partition air-eau (J/mole)

$$-\frac{\Delta H_{aw}}{R} = \frac{d \ln H}{d(1/T)} \text{ pente de H versus } 1/T \text{ (K)}$$

R constante universelle des gaz parfaits (J/mole.K)

T température (K)

Les valeurs de la pente de $\ln H$ versus $1/T$ pour les substances considérées ont été recherchées à partir de Sander (1999).

En ce qui concerne les taux de dégradation dans l'air et l'eau, ils ont été calculés en supposant que ces taux doublent avec chaque augmentation de 10°C . Cette supposition est une généralisation de l'équation d'Arrhénius (Ebbing & Gammon, 2009). Cette hypothèse a été aussi testée par une analyse de sensibilité (se référer au manuscrit 3). Les temps de demi-vie dans l'air et dans l'eau pour l'été et l'hiver ont été ensuite déduits à l'aide de l'équation 2.5.

Équation 2.5 (Mackay et al., 2006)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$t_{1/2}$ temps de demi - vie dans l'air ou dans l'eau (h)

k taux de dégradation dans l'air ou dans l'eau (h^{-1})

Les paramètres spécifiques aux saisons d'été et d'hiver pour les substances considérées sont présentés dans le 3^e manuscrit.

2.3.3.4 Création des modèles saisonniers

Après avoir recherché les paramètres de devenir et d'exposition pour les saisons d'été et d'hiver, 4 modèles non spatialisés se basant sur le cadre conceptuel des modèles IMPACT 2002 et USEtox (chacun étant spécifique à une saison) ont été mis en place.

2.3.3.5 Calcul des fractions prises saisonnières

Les fractions prises ont été calculées pour les substances présentées dans le Tableau 2.1 et pour des émissions dans l'air et l'eau. Ainsi, pour chaque substance et modèle considérés, 2 fractions prises spécifiques aux saisons estivale et hivernale sont-elles obtenues. Ceci a permis de comparer ces iFs entre elles et avec les iFs calculées pour une température de 25°C .

CHAPITRE 3 COMPARAISON DE LA VARIABILITÉ SPATIALE DE LA FRACTION PRISE POUR 3 RÉOLUTIONS SPATIALES

3.1 Présentation du premier manuscrit

Le premier manuscrit compare les fractions prises obtenues pour différentes résolutions spatiales. Trois modèles multimédias et à multiples voies d'exposition ont été créés à partir du modèle IMPACT 2002 et ce, au niveau des trois échelles géographiques suivantes : les écozones, provinces/territoires et sous-bassins versants du Canada. Afin de créer ces modèles, divers paramètres géographiques, démographiques, météorologiques et hydrologiques ont été recherchés pour chacune des résolutions spatiales. Les fractions prises ont été développées pour un set de substances organiques qui représente bien la variabilité des propriétés physico-chimiques des composés organiques. En outre, une version non spatialisée du modèle a aussi été créée, afin de pouvoir comparer les fractions prises non spatialisées à celles calculées par les modèles spatialisés. Pour des émissions dans l'eau, les résultats ont indiqué que les écozones et provinces/territoires n'étaient pas appropriées comme résolutions spatiales pour l'évaluation de la fraction prise. Contrairement à la résolution spatiale des sous-bassins versants, les écozones et provinces/territoires ne tiennent pas compte de la variabilité spatiale importante de certains paramètres de devenir et d'exposition. Par contre, pour des émissions de substances persistantes dans l'air et dominées par la voie d'exposition de l'inhalation, les résultats ont montré que la différenciation spatiale à l'échelle des sous-bassins versants n'était pas nécessaire et que même un modèle non spatialisé pouvait être utilisé pour calculer la fraction prise.

3.2 Spatial variability of intake fractions for Canadian emission scenarios: A comparison between three resolution scales

3.2.1 Abstract

Spatially differentiated intake fractions (iFs) linked to Canadian emissions of toxic organic chemicals were developed using the multimedia and multipathways fate and exposure model IMPACT 2002. The fate and exposure of chemicals released to the Canadian environment were modeled with a single regional mass-balance model and three models that provided multiple

mass-balance regions within Canada. These three models were based on the Canadian subwatersheds (172 zones), ecozones (15 zones), and provinces (13 zones). Releases of 32 organic chemicals into water and air were considered. This was done in order to (i) assess and compare the spatial variability of iFs within and across the three levels of regionalization and (ii) compare the spatial iFs to nonspatial ones. Results showed that iFs calculated using the subwatershed resolution presented a higher spatial variability (up to 10 orders of magnitude for emissions into water) than the ones based on the ecozones and provinces, implying that higher spatial resolution could potentially reduce uncertainty in iFs and, therefore, increase the discriminating power when assessing and comparing toxic releases for known emission locations. Results also indicated that, for an unknown emission location, a model with high spatial resolution such as the subwatershed model could significantly improve the accuracy of a generic iF. Population weighted iFs span up to 3 orders of magnitude compared to nonspatial iFs calculated by the one-box model. Less significant differences were observed when comparing spatial versus nonspatial iFs from the ecozones and provinces, respectively.

3.2.2 Introduction

The potential impacts of toxic releases need to be properly assessed to provide decision support for industries and governments in minimizing the environmental and human health burdens of manufacturing processes, product design use, and disposal. Life cycle assessment (LCA) is a tool used to evaluate the potential impacts related to pollutant emission (1). LCA focuses on a comparative assessment of potential environmental impacts, which are evaluated using characterization factors. For human health impacts, these factors can be expressed as the product of an intake fraction (iF) and an effect factor (2). The iF is the fraction of a release that will ultimately be taken in by the entire population (3,4). It takes into account the fate of and the exposure to the contaminant. Fate assessment can be performed using multimedia models such as BETR and ChemCAN (5-7) whereas fate and exposure can be assessed using multimedia and multipathways fate and exposure models such as IMPACT 2002, CalTOX, USES-LCA, and GLOBOX (8-11). Lately, the need to have spatially differentiated models has arisen for local/regional impact categories, especially after having demonstrated that fate and exposure parameters can vary significantly depending on the region considered (12,13). For the non-global impact categories, such as human toxicity, emissions in different locations can result in different

intake fractions, since intake is directly related to fate and exposure parameters. Rochat and colleagues showed that, for a given chemical, characterization factors can vary by a factor of 5-10 between continents (14). At a higher spatial resolution, MacLeod and colleagues showed that the variability linked to the release location could even increase up to 6 orders of magnitude using a spatially differentiated model at a continental level (15). Pennington and colleagues also demonstrated that a nonspatial model could under or overestimate up to 3 orders of magnitude the iFs and characterization factors for disperse emissions in Europe (10). Spatial differentiation could hence improve the confidence in the obtained results.

This necessity to have location-specific characterization factors has encouraged the development of the life cycle impact assessment methodology LUCAS, to specifically assess emissions in the Canadian context (16). It is based on the ecozone ecological resolution, each ecozone being defined as an ecological region distinguished by its plant types and species and also by its climate and relief (17). For impact assessment on human health, a nonspatial model was used (each ecozone being nested into a Canadian box). However, the appropriateness of such a choice of resolution is questioned for LCA purposes, especially when used within a spatial model, where taking into account exchanges between the different regions becomes necessary. Whether other levels of spatial resolution, such as the Canadian provinces or subwatersheds, would be more appropriate can, therefore, be investigated. Thus, the four objectives of this study are (1) to develop spatially differentiated iFs for the following three spatial resolutions: Canadian ecozones, provinces, and subwatersheds; (2) to assess the spatial variability of the iFs within and across the three spatial resolutions; (3) to compare the spatial versus nonspatial iFs; and (4) to determine in which case spatial differentiation is needed to assess human health intake fractions in LCA.

This paper focuses on the variation of the fate and exposure parameters combined in the iF for a Canadian context and for life cycle assessment applications. However, since the health effect factor for regional emissions is assumed to be linear with dose and independent of time and location (18), the characterization factor is assumed to be linearly proportional to the intake fraction.

3.2.3 Materials and Methods

3.2.3.1 Model Framework

The model framework used is the European-based multimedia and multipathways fate and exposure model IMPACT 2002 (10). This model was chosen because it is available in both versions (spatial and nonspatial), and it is, therefore, well adapted for studying spatial differentiation. The IMPACT 2002 model provides the iFs and characterization factors using a flexible matrix algebra framework composed of a fate, exposure and effect matrices (19). The fate model links the quantity released into the environment to the chemical masses (or concentrations) in a given compartment based on steady-state mass balance equations within each of the compartments. In IMPACT 2002, a steady-state solution of an emission flow (kg/h) equals a time-integrated solution over an infinite time horizon of a pulse emission (kg) (18). The intake fraction is based on so-called production-based scenario (10). A fate factor first determines the transfer and the persistence of the chemical from the emission compartment to any environmental compartment. The iF is then calculated linking the contaminant levels and the quantities of food produced in a given region, no matter where it is consumed (locally or exported). Ingestion pathways include drinking water consumption, incidental soil ingestion, and intake of contaminants in agricultural products (fruits, vegetables, grains, etc.) as well as in animal products (beef, pig, poultry, meat, eggs, fish, and milk). Calculations for direct exposure to contaminants, such as from drinking water and through inhalation are directly related to the population density. Pennington and colleagues (10) provide further details on specific fate and exposure algorithms. In this paper, the iF includes the sum of all intakes occurring within Canada and outside at the global scale.

3.2.3.2 Development of Canadian Multimedia and Multipathways Fate and Exposure Models

Four versions of the IMPACT 2002 model were created for the Canadian context. The first three were spatially differentiated versions, where the Canadian territory was divided into 15 ecozones, 13 provinces, and 172 subwatersheds, respectively (see Figure 3.1). Ecozones were chosen to have a resolution consistent with the LUCAS methodology. The province scale had the advantage of having readily available exposure data. Because of its higher resolution and respect of topographical boundaries, the subwatershed resolution allowed determining water transport in a

more accurate manner than the two previous resolution scales. The fourth model was a nonspatial box model consisting of one single region for the entire Canadian territory. All four versions were nested in a world box model, which is considered as being homogeneous in its fate and exposure system parameters. Its purpose is to capture potential human exposure of persistent and long-range transport chemicals leaving Canada. The three spatial models each included 538 air regions, all with the same atmospheric mixing height (800 m), but with different areas (following a 2° latitude by 2.5° longitude grid) and 4 coastal zones. The nonspatial model had one air layer above Canada and one coastal zone around Canada.

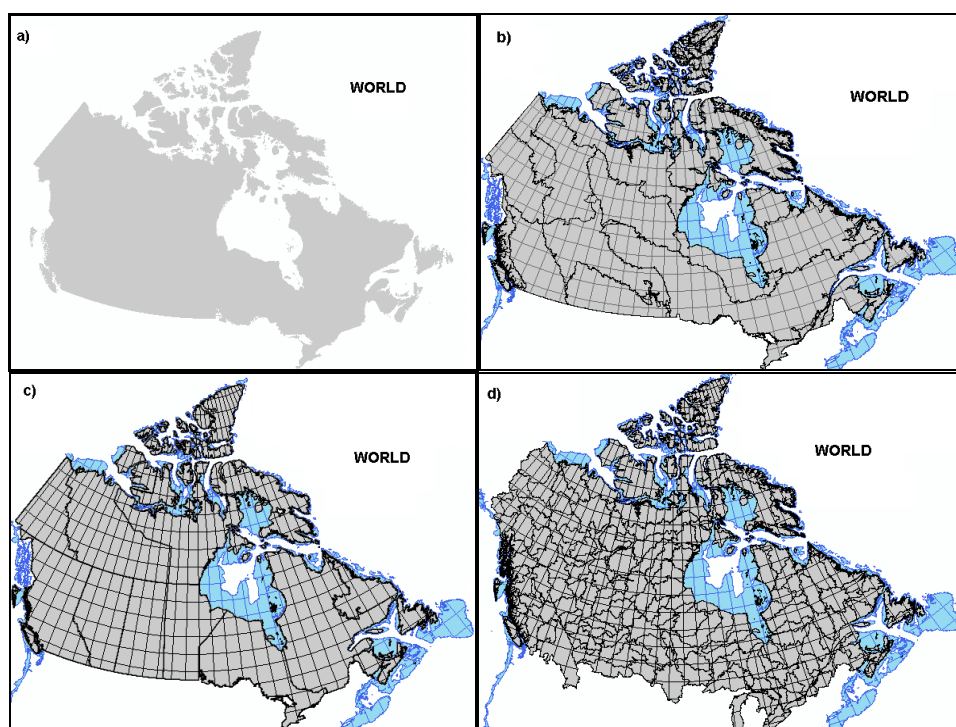


Figure 3.1 Four resolutions of the Canadian multimedia and multi-pathways fate and exposure models: a) non-spatial single box model and spatially resolved models based on b) ecozones, c) provinces and d) sub-watersheds.

In multimedia and multipathways fate and exposure models, hydrological, geographic, demographic, meteorological, and agricultural parameters are required to describe environmental characteristics. Therefore, in order to create the Canadian models, fate and exposure parameters were collected for each of the regionalization schemes. Hydrological parameters consisted mainly

of data concerning the transport of contaminant in the water compartment, such as the direction of flow and the flow rate from one region to the other. The choice of the subwatershed resolution can here be justified, since these hydrological parameters were available by watersheds (20). For some subwatersheds, discharge data was provided by Environment Canada (21); for the remaining subwatersheds, data was obtained by balancing precipitation and evapotranspiration values (22,23). A geographic information system (GIS), ArcGIS, was used to manage the data (24). Hydrological data for the ecozones and provinces were extrapolated from the subwatershed data. Geographic data such as the water and soil surfaces and demographic data such as population density within each of the regions were collected from National Resources Canada for the subwatersheds (20) and from Statistics Canada for the ecozones and provinces (17). Meteorological data such as wind speed were taken from the GeosChem database and averaged on an annual basis (25). The fraction of a region (watershed/ecozone/province) superposed by a certain air grid was calculated using the GIS in order to adjust the intermedia transfer rates between air-soil and air-water (deposition and volatilization) by the fraction of the exchange surface. Animal and agricultural production data were taken from the Food and Agricultural Database, Statistics Canada, and SAGE (26-28). Production data for the ecozones were extrapolated from those for provinces using area ratios. Tableau 3.1 presents the key parameters that were spatially resolved for each of the regionalization schemes. The exhaustive list of the fate and exposure data and the representation of their geographic distribution can be found in the Supporting Information and in the publication of Humbert and colleagues (29), where the subwatershed resolution has been incorporated into the North American multimedia and multipathways fate and exposure model.

Tableau 3.1 Main fate and exposure parameters for the spatial resolution scales.

Fate/Exposure parameters	Data range for:			Fate/Exposure parameters	Data range for:		
	Provinces	Ecozones	Sub-watersheds		Provinces	Ecozones	Sub-watersheds
Total area (km ²)	$1.6 \cdot 10^{+04}$ to $5.3 \cdot 10^{+06}$	$1.7 \cdot 10^{+05}$ to $10 \cdot 10^{+06}$	$7.6 \cdot 10^{+02}$ to $4.3 \cdot 10^{+05}$	Population (persons/km ²)	0 to 20	0 to 93	0 to 222
Water area (% of total zone area)	0 to 23	1 to 36	0 to 6	Rainfall rate (m/h)	$2.6 \cdot 10^{-05}$ to $1.61 \cdot 10^{-04}$	$2.6 \cdot 10^{-05}$ to $2.6 \cdot 10^{-04}$	$1.3 \cdot 10^{-05}$ to $2.5 \cdot 10^{-04}$
Residence time of water in a watershed (hr)	420 to $1.8 \cdot 10^{+05}$	$9.9 \cdot 10^{+03}$ to $7.9 \cdot 10^{+05}$	2.6 to $8.8 \cdot 10^{+06}$	Agricultural production (kg/km ² .yr) (Exposed produce)	0 to $1.9 \cdot 10^{+05}$	0 to $6.5 \cdot 10^{+04}$	0 to $1.1 \cdot 10^{+06}$
Water advection (m ³ /hr)	$6.5 \cdot 10^{+05}$ to $1.6 \cdot 10^{+08}$	$3.5 \cdot 10^{+05}$ to $9.8 \cdot 10^{+07}$	$2.1 \cdot 10^{+04}$ to $9.9 \cdot 10^{+07}$	Animal production (kg/km ² .yr) (Bovine)	0 to $3.33 \cdot 10^{+03}$	0 to $5.78 \cdot 10^{+03}$	0 to $8.89 \cdot 10^{+03}$
Air advection (m ³ /hr)	$1.1 \cdot 10^{+11}$ to $3.8 \cdot 10^{+12}$	$1.1 \cdot 10^{+11}$ to $3.8 \cdot 10^{+12}$	$1.1 \cdot 10^{+12}$ to $6.9 \cdot 10^{+12}$	Fraction of soil area covered by vegetation	0.2 to 0.8	0.2 to 0.8	0.2 to 0.8
Area oceanic water (m ²)	$5.4 \cdot 10^{+10}$ to $7.2 \cdot 10^{+11}$	$5.4 \cdot 10^{+10}$ to $7.2 \cdot 10^{+11}$	$5.4 \cdot 10^{+10}$ to $7.2 \cdot 10^{+11}$				

3.2.3.3 Chemical Substances

Thirty-two organic substances were considered. These substances form a set of nondissociating and nonamphiphilic organic chemicals that represent well the variability of physicochemical properties of organic substances (30,31). This set covers all relevant combinations in terms of environmental partitioning and exposure routes, overall persistence, long-range transport, and feedback fraction. The physical and chemical properties of these organic chemicals are presented in the Supporting Information. Following the guidelines presented by Gouin et al. and Margni (30,32), the substances were classified as substances that will likely be found in the water or/and air compartment.

3.2.3.4 Assessment of the Spatial Variability of iFs.

Intake fractions were calculated for emissions into water and air using the Canadian multimedia and multipathways fate and exposure models. For each substance emitted to water (1 kg/h emission rate), the number of runs performed by the subwatershed, ecozone, and province models was 172, 15, and 13, respectively. For each substance emitted to air (1 kg/h emission rate), the number of runs was 538 for each of the 3 spatially differentiated models. The iFs obtained from the Canadian subwatershed model were compared to the ones from the North American model. The latter includes both the Canadian and American sub-watersheds and is also based on the same IMPACT 2002 model framework. This was performed to assess the influence of the political border on the iFs for Canadian emissions and to check if the use of a spatially differentiated Canada combined with a one-box for the United States was sufficiently appropriate. Nonspatial iFs were calculated using the one-box Canadian model for water and air emissions. They were then compared to the ones calculated from the three spatial models based on the ecozones, provinces, and subwatersheds. For each chemical and for each spatial resolution, diffuse emissions were assumed as being proportional to the population.

3.2.4 Results and Discussion

3.2.4.1 Spatial Variability of Intake Fractions.

Emissions to Water.

The magnitude of the iF as a function of Canadian emission locations was assessed. The iF includes the sum of all intakes occurring within Canada and outside at the global scale. As an illustrative example, Figure 3.2 shows, for the subwatershed spatial resolution and for an emission of formaldehyde, the magnitude of the world iF as a function of Canadian emission locations. Out of all these emission locations, the lowest iFs were obtained for emissions taking place in the northern part of the Canadian territory. The highest iFs resulted from emissions taking place in the Maritimes, the South of Ontario, and the Prairies regions.

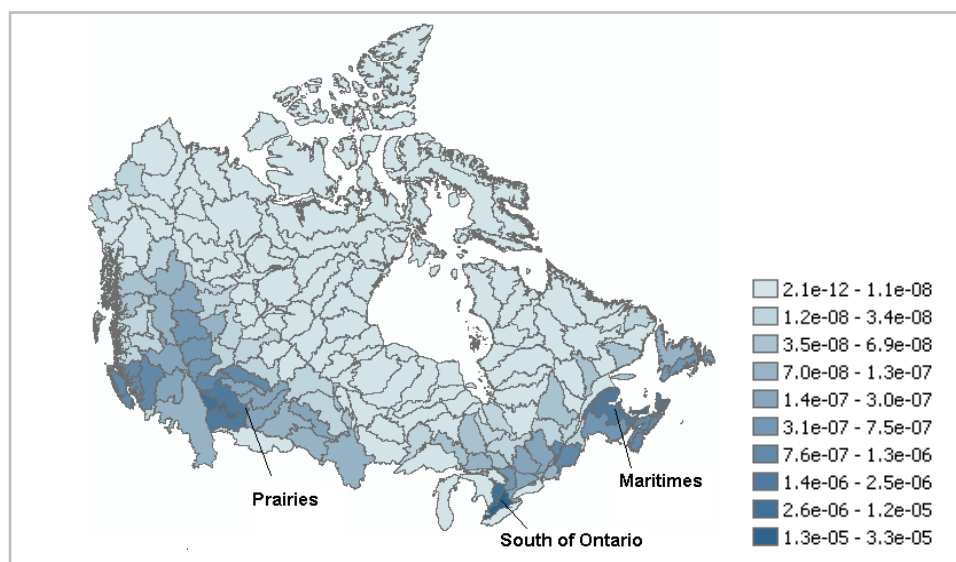


Figure 3.2 Intensity of the iF as a function of Canadian emission locations for formaldehyde. For each zone of emission, the iF represents the intake over the entire world resulting from that emission location.

Figures 3.3 and 3.4 are box plots indicating statistical distributions of the intake fractions obtained for each of the three spatial resolutions and for water and air emissions, respectively. These box plots show the minimum and maximum iFs, the median, and the lower (25th percentile) and upper (75th percentile) quartiles. The coefficient of variation (CV), defined as the standard deviation divided by the mean, is also indicated for each box plot. For clarity, only chemicals discussed are shown. Results for the remaining chemicals and additional statistical data can be found in the Supporting Information. Mean values of iFs are also shown and compared with the values obtained by Bennett and colleagues (3). This comparison indicated results within the same range for most of the chemicals considered. Observed discrepancies were due to the use of two different models (IMPACT 2002 versus CalTOX) but also to their different

parameterization (Canada for IMPACT 2002 versus USA for CalTOX) and, hence, to the difference in the fate and exposure parameters. For emissions into water, the model outputs revealed that the iFs were dominated by the ingestion exposure pathway. Dominant exposure pathways included drinking water, agricultural products exposed to air (cereals, fruits and vegetables) and freshwater fish. As indicated in Figure 3, their values ranged from $2 \cdot 10^{-15}$ to $4 \cdot 10^{-03}$.

Results from the subwatershed model showed that the lowest iF was observed for an emission of substance 6 (thioperoxydicarbonic diamidetetramethyl) into a watershed located in the north of Canada with a low population density. Substance 6 is likely to partition into the water compartment and does not bioaccumulate, and its dominant exposure pathway is drinking water. Results from the province and ecozone models indicated that substance 1 (N-nitrosodiethylamine) presented the lowest iF. The highest iF obtained from the three models was noted for aldrin when emitted into the Maritimes region, which has one of the highest productions of freshwater fish. Indeed, the dominant exposure pathway for aldrin is freshwater fish. Since aldrin is a very persistent substance in water and has a moderate volatilization and bioaccumulation potential, it has a tendency of remaining in the compartment of emission and bioaccumulating in fish, which results in a high intake.

When comparing results from the three models, one can observe that the spatial variability of the subwatershed model was higher when compared to the ecozone and province models. The subwatershed resolution allowed identifying extreme values that the other spatial resolutions did not show. The coefficient of variation was higher when the subwatershed model was used. The ecozones and provinces have a lower resolution scale, which implies a lower variability of some key parameters compared to the subwatershed model, because they are averaged over larger areas. Tableau 3.1 gives an overview of such variability, such as the hydraulic residence time. This results in lower discrimination capabilities among the different emission locations for emissions to water. Results for water emissions showed that using regionalized intake fractions at the subwatershed spatial resolution could lower uncertainty, by acknowledging the high spatial variability of intake fractions. This is particularly the case for some substances such as benomyl and acephate, for which a spatial variability of up to 10 orders of magnitude was observed when the subwatershed model was used. These chemicals also showed a higher coefficient of variation for the subwatershed model than for the ecozone and province models. Both benomyl and

acephate have low values of Henry's constant and relatively high half-life values in water, meaning that these chemicals tend to partition into water and are persistent in that compartment. The dominant exposure pathway for these chemicals is drinking water. Therefore, a high iF is obtained when emitted into watersheds with a high population drinking the water of that watershed. On the contrary, low population density drinking water in a watershed results in a low intake fraction. A lower spatial variability was observed for substances such as gamma-hexachlorocyclohexane (substance 4). This chemical has a higher air-water partitioning coefficient (K_{aw}) than benomyl or acephate and a high persistence in the air compartment, enabling a long-range transport.

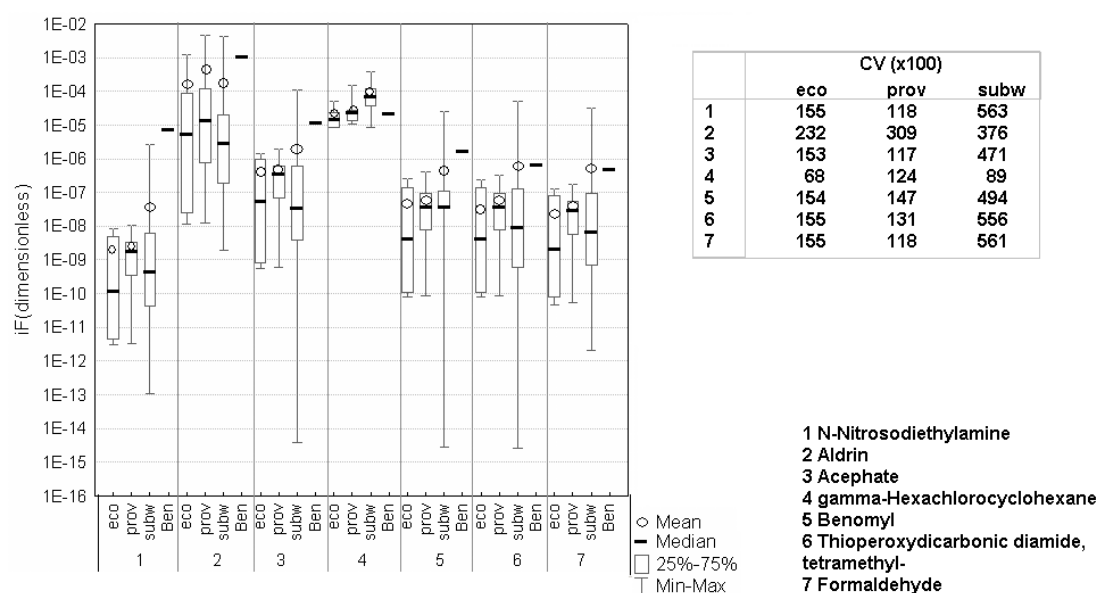


Figure 3.3 Box-plots and coefficients of variation (CV) of iFs calculated for emissions of organic substances (1 to 7) into water and for the following three spatial resolutions: ecozones (eco), provinces (prov) and sub-watersheds (subw). iFs obtained by Bennett and colleagues (Ben) are also shown.

Emissions to air.

The iFs varied from $2 \cdot 10^{-10}$ to $2 \cdot 10^{-02}$ (Figure 3.4). The highest iFs were driven by the ingestion of agricultural products and meat and occurred for emissions in the air cells superposing the South of Ontario and the Prairies, while the lowest were observed for emissions in the north of Canada. This is in line with the findings presented in Rochat and colleagues (14). One of the lowest iFs was for an emission of formaldehyde into a northern air cell. Formaldehyde has a low

persistence in the air compartment if an emission occurs into a northern cell, it will, hence, get deposited to regions of low agricultural production, resulting in a low intake. The highest iF was obtained for 2,3,7,8-TCDD emissions in the south of Ontario, which is a region with a high agricultural and animal production. This contaminant has a high octanol-water partition coefficient K_{ow} and, therefore, a high tendency of bioaccumulation. High iFs occur when deposition of 2,3,7,8-TCDD occurs in regions of high agricultural production (including the region of emission and the surrounding regions within the spatial range of the chemical). For emissions of substances with ingestion as the major exposure pathway, the model based on the subwatersheds gave the highest spatial variability, when compared to the ecozone and province models. The largest spatial variability of iFs was observed for formaldehyde and N-nitrosodiethylamine, for which a spatial variability of 4 orders of magnitude and a coefficient of variation of 270 and 230, respectively, were noted when the subwatershed model was used. Major exposure pathways for formaldehyde and N-nitrosodiethylamine were via agricultural products exposed and unexposed to air. These substances are distinguished by their low half-life value in the air compartment, implying a short spatial range. Therefore, the variability of the iF is directly proportional to the agricultural production intensity within the long-range transport area around the emission. A lower spatial variability was observed for substances such as PCBs and trifluralin. Major exposure pathways for these substances include meat and milk consumption and agricultural products exposed to air. These substances are more persistent in the air compartment, increasing the spatial range of the chemical. Therefore, when emitted to air cells, these chemicals have the capability to be deposited on a wide spatial range from the emission location, implying that the calculated iF is similar to the one resulting from an emission to another air cell and, hence, a lower spatial variability.

For the substances with inhalation as the dominant exposure pathway, the lowest iF was observed for 1,3-butadiene. This contaminant has the tendency to partition into air and a very low persistence in the same compartment (i.e. a short travel distance). The iF is, therefore, proportional to the population density of the region of emission. This is in line with other literature findings (33-35). Results from the three spatial models for inhalation-dominant and long-range transport chemicals such as carbon tetrachloride showed that the highest intake is driven by the intake via the world compartment (over 90%). This can be explained by the high world population, when compared to the Canadian population and by the long-range transport

behavior of these chemicals. The spatial variability obtained by the three models was similar for persistent and long-range transport chemicals. This was observed, for example, for substances such as tetrachloroethylene. These substances have a very high Henry's constant and half-life values in the air compartment. The iF did not vary depending on the emission location, since the intake by the entire population will remain the same. These results showed that for emissions of persistent substances into the air compartment, any one of the three models could be used.

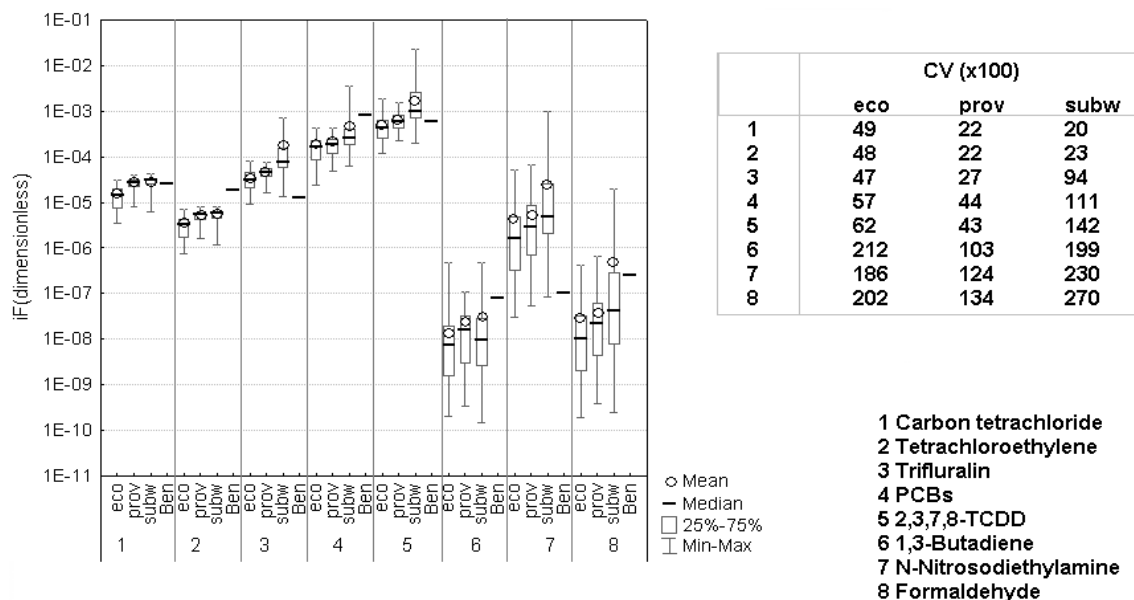


Figure 3.4 Box-plots and coefficients of variation (CV) of iFs calculated for emissions of organic substances (1 to 8) into air and for the following three spatial resolutions : ecozones (eco), provinces (prov) and sub-watersheds (subw). iFs obtained by Bennett and colleagues (Ben) are also shown.

3.2.4.2 Comparison with the North American Spatial model.

The iFs calculated using the Canadian subwatershed model and resulting from emissions taking place in Canada were compared to the ones obtained using the North American (NA) and spatially differentiated model (29). Figure 3.5 presents this comparison for emissions into water (results for air emissions are provided in the Supporting Information). The iFs obtained from the North American model showed the importance of spatial differentiation, as was demonstrated by the results for the Canadian subwatershed model. While the ranking of substances was slightly different, the comparison indicated that, when the North American model was used, the highest

spatial variability was for emissions of propoxur, benomyl, and acephate, and the lowest one was for emissions of gamma-hexachlorocyclohexane, 1,1,2,2-tetrachloroethane and anthracene. This is in agreement with the results obtained using the Canadian model. The ranking between the substances was also similar when comparing iFs obtained from the two models and for emissions into the regions close to the borders. The comparison showed different statistical distributions of the iFs obtained from the two models. However, for most substances, the median of the values from the Canadian model was similar to those from the North American model. These observations indicate that, even though a spatially differentiated model is recommended to appropriately take into account the exchanges between the watersheds at the boundaries of the two countries, the spatially differentiated Canadian model including a one-box USA could also be used.

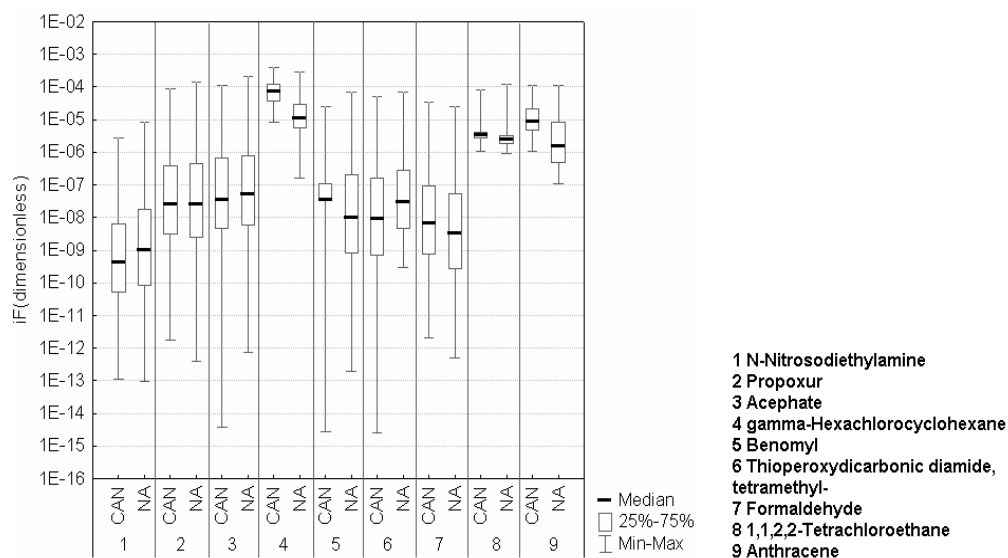


Figure 3.5 Comparison between the iFs calculated with the Canadian (CAN) sub-watersheds model and the ones calculated with the North American (NA) sub-watersheds model, both for Canadian emissions into water.

3.2.4.3 Non Spatial versus Spatial Intake Fractions.

Figure 3.6 shows the comparison of iFs obtained using the nonspatial version of IMPACT 2002 with the corresponding iFs calculated with the three spatial models developed in this paper. Results indicate that, when compared to the subwatershed model, using a nonspatial model could underestimate the iFs for both emissions to water and air compartments (up to 3 orders of

magnitude for water emissions). These results are in line with what was observed by Pennington and colleagues in a European context for emission to water. However, for emission into air, results indicate a larger discrepancy when compared to the findings by Pennington et al. This highlights the need of addressing spatial variation in regions with important variation in population densities and agricultural production intensities, such as in Canada. A lesser significant difference was noted between the nonspatial model and the province and ecozone models, especially for the case of water emissions. This also indicates that using the models based on the ecozones or on the provinces did not bring enough significant discriminating power, when compared to the subwatershed model.

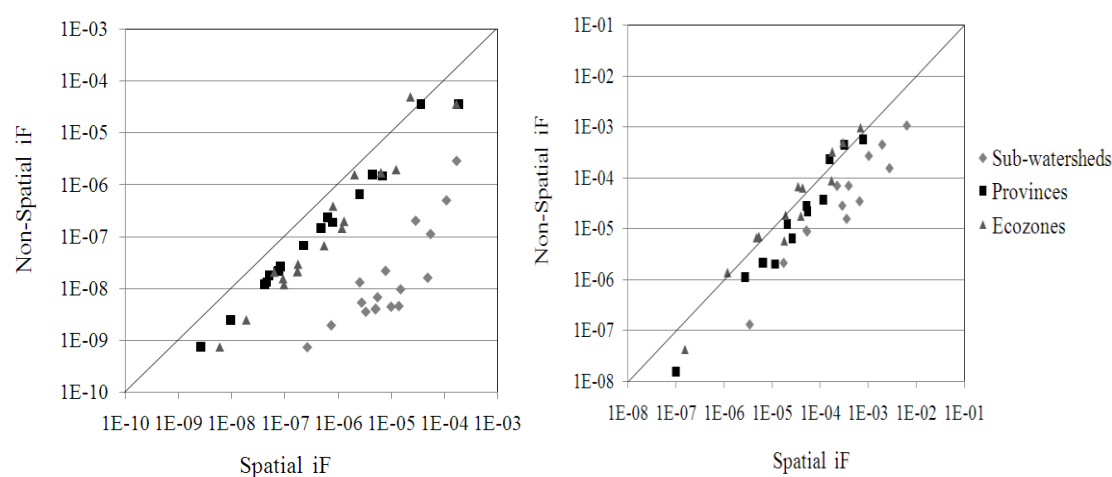


Figure 3.6 Comparison of the nonspatial iFs (ingestion pathway) to the spatial ones obtained from the sub-watersheds, ecozones and provinces models for water emissions (left) and for air emissions (right).

Results showed that the deviation of spatially differentiated iFs of a single chemical might be as large as the variability among chemicals calculated with a nonspatial model, implying that acknowledging spatial variability when emission location is known could significantly increase the discriminating power in comparative assessment and, therefore, reduce the uncertainty related to generic iFs. For unknown emission locations, we found that a model with high spatial resolution, such as the subwatershed model, can significantly improve the accuracy of generic iFs for up to 3 orders of magnitude. When comparing the three resolution scales, the higher resolution is to be favored so long as data can be obtained. Within this paper, it was demonstrated that the models based on the ecozones and political boundaries (provinces) did not bring any significant discrepancy in comparison with the subwatershed spatial resolution. For ingestion

dominant substances, the model based on the subwatershed spatial resolution presented a higher spatial variability. This was particularly the case for water emissions of substances dominated by the drinking water and freshwater fish consumption and having low volatility and high persistence in water. For air emissions of chemicals dominated by the inhalation exposure pathway and that are persistent in the air compartment, it was shown that any three of the spatial models and even the nonspatial model could be used. For air emissions of inhalation dominant chemicals having low persistence in the air compartment, there was no noticeable difference between the three models. This implies that the current resolution is still not sufficient to capture differences in population densities such as a city versus a suburb or a rural area. Higher resolution around the emission location would be needed in life cycle assessment.

Future research activities may address the assessment of parameter uncertainty related to the fate and exposure parameters in relationship with the uncertainty associated to the physical and chemical properties of the substances. Temporal variability of iFs might also be assessed in order to get a full understanding of the uncertainty of iFs. Results showed that it would be important to have spatially differentiated emission locations, especially in the case of some pollutants. When calculating human health impacts in LCA, efforts should be focused not only on spatially differentiated iFs but also on the emissions of substances. Future efforts may, therefore, address the development of regionalized life cycle inventories. This would imply ensuring consistency between the spatial resolution of inventory data and the resolution of spatially differentiated iFs and characterization factors, when necessary. However, this does not imply getting spatially differentiated data for the entire life cycle inventory. LCA practitioners could first identify the major contributors to the human health potential impacts and then use regionalized iFs at the subwatershed level for these specific contributors, in particular for the chemicals that showed the highest spatial variability.

3.2.5 Acknowledgments

The authors thank the reviewers for their constructive comments. The authors also thank M. Andrew Piggott from Environment Canada for providing information on watershed flow rates, the technical support team of ESRI Canada for the help provided with the GIS system, and the colleagues at the CIRAIG for their help with computer simulations. Finally, the CIRAIG thanks its industrial partners for their financial contributions: Alcan, Arcelor-Mittal, Bell Canada,

Cascades, Eco-Entreprises-Québec/Recyc-Québec, Groupe EDF/GDF-SUEZ, Hydro-Québec, Johnson & Johnson, Mouvement des caisses Desjardins, RONA, Total, and Veolia Environnement.

3.2.6 Supporting information

Physical and chemical properties of the substances considered and geographic distribution of some of the fate and exposure parameters can be found in the supporting information. Additional statistical values and results concerning the spatial variability of iFs are also presented.

3.2.7 Brief

This paper describes the variability of human health intake fractions as a function of emission location for three different spatial resolutions.

NOTE

Different intermedia rates for the transfer of pollutants can be observed between multimedia models if different physico-chemical properties and/or landscape parameters are used. For instance, the dominant exposure pathway for an air emission of formaldehyde is the ingestion of agricultural products in IMPACT 2002, while this is not the case for other multimedia models such as CalTOX. The higher air to leaf transfer rate in IMPACT 2002 can explain this discrepancy. This is because the conductance air-leaf or air-stomata is higher in IMPACT 2002 than it is in CalTOX.

3.2.8 References

- (1) Hauschild, M. Z. Assessing environmental impacts in a life-cycle perspective. *Environmental Science & Technology*. **2005**, 39 (4), 81A-88A.
- (2) Rosenbaum, R.; Bachmann, T.; Hauschild, M. Z.; Huijbregts, MAJ.; Joliet, O.; Juraske, R.; Kohler, A.; Larsen, H. F.; MacLeod, M.; Margni, M.; McKone, T.; Payet, J.; Schuhmacher, M.; van de Meent, D. USEtox-The UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterization factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in Life Cycle Impact Assessment. *International Journal of LCA*. **2008**, 13 (7), 532-546.

- (3) Bennett, D.; Margni, M.; McKone, T.; Jolliet, O. Intake Fraction for Multimedia Pollutants: A Tool for Life Cycle Analysis and Comparative Risk Assessment. *Risk Analysis*. **2002**, 22 (5), 905-918.
- (4) Bennett, D.; McKone, T.; Evans, J.; Nazaroff, W.; Margni, M.; Jolliet, O.; Smith, K. Defining Intake Fraction. *Environmental Science & Technology*. **2002**, 36, 207A-211A.
- (5) Kawamoto, K.; MacLeod, M.; Mackay, D. Evaluation and comparison of multimedia mass balance models of chemical fate: application of EUSES and ChemCAN to 68 chemicals in Japan. *Chemosphere*. **2001**, 44, 599-612.
- (6) MacLeod, M.; Woodfine, D.; Mackay, D.; McKone, T.; Bennett, D.; Maddalena, R. BETR North America: A regionally Segmented Multimedia Contaminant Fate Model for North America. *Environmental Science and Pollution Research*. **2001**, 8 (3), 156-163.
- (7) Toose, L.; Woodfine, D.; MacLeod, M.; Mackay, D.; J., G. BETR-World: a geographically explicit model of chemical fate: application to transport of α -HCH to the Arctic. *Environmental Pollution*. **2004**, 128, 223-240.
- (8) Exposure and Risk Assessment Group. Available at: <http://eetd.lbl.gov/ie/ERA/>
- (9) Huijbregts, MAJ.; Struijs, J.; Goedkoop, M.; Heijungs, R.; Hendriks, J.; van de Meent, D. Human population intake fractions and environmental fate factors of toxic pollutants in life cycle impact assessment. *Chemosphere*. **2005**, 61 (10), 1495-1504.
- (10) Pennington, D.; Margni, M.; Amman, C.; Jolliet, O. Multimedia Fate and Human Intake Modelling : Spatial versus Nonspatial Insights for Chemical Emissions in Western Europe. *Environmental Science & Technology*. **2005**, 39, 1119-1128.
- (11) Sleeswijk, A. GLOBOX - A Spatially Differentiated Multimedia Fate and Exposure Model. *Environmental Science and Pollution Research*. **2006**, 13 (2).
- (12) Potting, J.; Hauschild, M. Z. Spatial differentiation in life cycle impact assessment - A decade of method development to increase the environmental realism of LCIA. *International Journal of LCA*. **2006**, 11, 11-13.
- (13) Webster, E.; Mackay, D.; Di Guardo, A.; Kane, D.; Woodfine, D. Regional differences in chemical fate model outcome. *Chemosphere*. **2004**, 55, 1361-1376.

- (14) Rochat, D.; Margni, M.; Jolliet, O. Continent-specific Intake Fractions and Characterization Factors for Toxic Emissions: Does it make a Difference? *International Journal of LCA*. **2006**, *11* (1), 1-9.
- (15) MacLeod, M.; Bennett, D.; Perem, M.; Maddalena, R.; McKone, T.; Mackay, D. Dependence of Intake Fraction on Release Location in a Multimedia Framework. *Journal of Industrial Ecology*. **2004**, *8* (3), 89-102.
- (16) Toffoletto, L.; Bulle, C.; Godin, J.; Reid, C.; Deschênes, L. LUCAS- A new LCIA Method Used for a Canadian-Specific Context. *International Journal of LCA*. **2007**, *12* (2), 93-102.
- (17) Statistique Canada, L'activité humaine et l'environnement: Statistiques annuelles. In Ottawa, Canada, 2006.
- (18) Pennington, D.; Margni, M.; Payet, J.; Jolliet, O. Risk and regulatory hazard-based toxicological effect indicators in life-cycle assessment (LCA). *Human and Ecological Risk Assessment*. **2006**, *12*, 450-475.
- (19) Rosenbaum, R. A flexible matrix algebra for the multimedia multipathway modelling of emission to impacts. *Environment International*. **2007**, *33* (5), 624-634.
- (20) Natural Resources of Canada. Available at: www.geogratis.gc.ca
- (21) Neff, B. P.; Day, S. M.; Piggott, A. R.; Fuller, L. M. *Base Flow in the Great Lakes Basin: U.S. Geological Survey*; 2005; p 23 p.
- (22) Environment Canada. Available at: www.climate.weatheroffice.ec.gc.ca/climate_normals/index_f.html
- (23) Schwarzer, S. Available at: <http://ruig.grid.unep.ch>
- (24) ESRI. Available at: <http://www.esri.com/>
- (25) Harvard University. Available at: <http://www-as.harvard.edu/chemistry/trop/geos/>
- (26) Food and Agricultural Organization. Available at: www.fao.org
- (27) SAGE. Available at: www.sage.wisc.edu/iamdata/

- (28) Statistics Canada. Available at: http://estat.statcan.ca/cgi-win/CNSMCGI.exe?CANSIMFile=EStat\Francais\CII_1_F.htm
- (29) Humbert, S.; Manneh, R.; Shaked, S.; Wannaz, C.; Horvath, A.; Deschênes, L.; Jolliet, O.; Margni, M. Assessing regional intake fractions in North America. *Science of the Total Environment*. **2009**, *407*, 4812-4820.
- (30) Margni, M. Source to intake modeling in life cycle impact assessment. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL, Lausanne, 2003.
- (31) Margni, M.; Pennington, D.; Birkved, M.; Larsen, H. F.; Hauschild, M. Z. *Test set of organic chemicals for LCIA characterisation method comparison. OMNITOX project report*; 2002.
- (32) Gouin, T.; Mackay, D.; Webster, E.; Wania, F. Screening for persistence in the environment. *Environmental Science & Technology*. **2000**, *34*, 881-884.
- (33) Greco, S. L.; Wilson, A. M.; Spengler, J. D.; Levy, J. I. Spatial patterns of mobile source particulate matter emissions-to-exposure relationships across the United States. *Atmospheric Environment*. **2007**, *41*, 1011-1025.
- (34) Marshall, J. D.; Teoh, S. K.; Nazaroff, W. Intake fraction of nonreactive vehicle emissions in US urban areas. *Atmospheric Environment*. **2005**, *39*, 1363-1371.
- (35) Tainio, M.; Sofiev, M.; Hujo, M.; Tuomisto, J.; Loh, M.; Jantunen, M.; Karppinen, A.; Kangas, L.; Karvosenoja, N.; Kupiainen, K.; Porvari, P.; Kukkonen, J. Evaluation of the European population intake fractions for European and Finnish anthropogenic primary fine particulate matter emissions. *Atmospheric Environment*. **2009**, *43*, 3052-3059.

CHAPITRE 4 INCERTITUDE DES PARAMÈTRES LORS DE L'ÉVALUATION DE LA FRACTION PRISE: UNE ANALYSE D'IMPORTANCE PAR COMPOSÉ CHIMIQUE

4.1 Présentation et lien avec le premier manuscrit

Comme mentionné dans la revue de littérature, l'incertitude de la fraction prise provient, entre autres, de la variabilité spatiale et saisonnière ainsi que de l'incertitude des données mesurées. Le premier manuscrit relate la variabilité spatiale des paramètres de devenir et d'exposition. Les données moyennes pour les propriétés physico-chimiques et pour les paramètres de devenir et d'exposition sont utilisées. Le premier manuscrit ne tient donc pas compte des distributions statistiques de chacun des intrants du modèle.

Ce deuxième manuscrit présente l'analyse d'importance pour les paramètres intrants dans le modèle multimédia et à multiples voies d'exposition IMPACT 2002. La contribution de 11 propriétés physico-chimiques et 105 paramètres de devenir et d'exposition à l'incertitude de la fraction prise est analysée pour des émissions de substances organiques dans l'eau, l'air et le sol. De manière générale, les paramètres les plus importants sont le coefficient de partition octanol-eau, les temps de demi-vie dans l'air et l'eau, la constante d'Henry, la superficie du sol ainsi que le taux de précipitations. L'incertitude exprimée en déviation géométrique standard y est aussi présentée. Suite aux résultats d'importance obtenus, les substances considérées ont été classées au sein de 3 groupes, selon la contribution des paramètres précités à l'incertitude de la fraction prise. La distinction, en conséquence, des paramètres intrants qui contribuent le plus à l'incertitude de la fraction prise, selon le contaminant organique émis dans l'environnement, devient plus aisée.

4.2 Parameter uncertainty for human health intake fractions: A chemical-dependent importance analysis

4.2.1 Abstract

The intake fraction (iF) is used as an intermediary parameter to calculate the potential human health impacts of chemical emissions. It combines environmental persistence and

bioaccumulation in the food chain and is therefore a very useful and common metric tool in life cycle and chemical screening assessments. However, it yields uncertainty from parameter uncertainty and variability and model and scenario uncertainty. An importance analysis was carried out to determine the parameters that contribute the most to overall iF uncertainty and identify where to focus efforts to better define these parameters and, by the same token, reduce the overall uncertainty of the model outcome. The organic chemicals included in Canada's national toxic pollutant inventory and a set of organic chemicals that accurately represent the variability of physico-chemical properties were selected to calculate the contribution to iF uncertainty for emissions to air, water and soil using the Canadian nonspatial version of the IMPACT 2002 multimedia and multi-pathway fate and exposure model. For each chemical, an importance analysis was carried out on the model inputs (i.e. the 11 physico-chemical properties and 105 landscape and exposure parameters) in order to i) determine the relative importance of these parameters to the overall uncertainty of the respective iFs and ii) identify clusters of chemicals by similar parameter importance through k-means clustering. For emissions to air, the parameters that were the most important were rainfall rate, the half-life of the chemical in air and water, soil area and the octanol/water partition coefficient (K_{OW}). For emissions to water, the important parameters were Henry's constant, the half-life in air and water and the K_{OW} . The parameters that showed the highest importance for emissions to soil were rainfall rate, the half-life in water, Henry's constant and the K_{OW} . In addition to providing uncertainty ranges for the iFs of the chemicals considered, the research made it possible to identify the parameters that should be prioritized and evaluated in a more accurate manner depending on the organic chemical release.

4.2.2 Introduction

The release of chemicals into the environment has created a need for assessment and prioritization tools, especially since measurement can be challenging. Predictive tools such as life cycle assessment (LCA), chemical screening or comparative risk assessment are required to avoid major problems and determine which chemical releases of the thousands of pollutants released by the chemical industry are of concern. Multimedia and multi-pathway fate and exposure models are chemical screening assessment tools developed to predict the environmental behaviors of pollutants and their related potential impacts on human health and ecosystems. Examples of such

models are Simplebox, CalTOX, USES-LCA, IMPACT 2002 and GLOBOX (1-5). Human toxicity is one of the endpoints traditionally considered in LCA and comparative risk assessment. The source-to-damage impact assessment is performed using characterization factors, sometimes called human toxicity potentials, or human damage factors, which are the combination of an intake fraction (iF) and an effect factor (6). The iF is the fraction of mass of a chemical that is ultimately taken in by the entire population (7, 8) and accounts for the fate of and the exposure to the contaminant. The effect factor addresses the intrinsic property of a chemical and consists of a dose-response curve such as the effect dose inducing a 10% (9) or 50% (10) response over background. In some cases, the effect factor may also include the severity of the generated illness by a so-called severity factor (e.g. disability-adjusted life years (11)). The iF can be uncertain due to parameter uncertainty caused by measurement errors or the natural spatial and temporal variability of the model inputs as well as model and scenario uncertainty (12). Finkel defines uncertainty as knowledge about the limits of our knowledge (13), while Rowe states that uncertainty is essentially the lack of information that may or may not be obtainable (14). According to Huijbregts, an LCA may give rise to incorrect decisions when uncertainty is not properly accounted for (12, 15). There is an emerging need to assess the parameters that contribute the most to the uncertainty of the iF (16, 17), especially since landscape and exposure parameters and the physico-chemical properties of a chemical are extensively used when developing human impact assessment models and calculating characterization factors. This assessment aims to determine how to prioritize data collection efforts and obtain better measurements by identifying parameters that are important to the overall model output uncertainty. This is particularly important to keep data collection and model development as simple as possible and obtain results that are as accurate as possible. For the CalTOX model, Hertwich and colleagues have demonstrated that uncertainty in chemical-specific properties is more important than the variability of landscape and exposure parameters (18). Bennett et al. showed that the source term, half-life in soil and exposure duration were the most significant parameters out of 30 contributing to the overall uncertainty of the output risk (19). McKone indicated that, by using only mean values of input parameters and not including their distribution, the mean value of exposure distributions could be underestimated and uncertainties in the input parameters could limit the precision of exposure predictions to a 90% confidence range of two orders of magnitude or more (20). A study on the toxicity potentials of atrazine, 2,3,7,8-TCDD

and lead indicated that the uncertainty of these potentials was in the ranges of one and a half to six orders of magnitude and caused by a limited set of parameters, namely parameters describing transport mechanisms, substance degradation, indirect exposure routes and no-effect concentrations (21). More recently, Hollander and colleagues (22) performed a stepwise multiple regression analysis to determine the contribution of each of the input parameters to the overall uncertainty of the total environmental concentration using the BasinBox multimedia model (23). They showed that chemical fate depends mainly on the substance-specific partition coefficients and degradation rates (i.e. the physical-chemical properties) but have not shown the contribution to the overall intake fraction's uncertainty. A sensitivity analysis may provide complementary information to uncertainty. Sensitivity is defined as the effect of changing an individual input variable on the output of interest (24). Eisenberg and McKone (25) developed a decision tree method to classify chemical pollutants by analyzing the results of five chemicals emitted into soil using the CalTOX model. They found that only four of the fourteen chemical properties—the half-life values in the root and vadose soil zones, the organic carbon partition coefficient and the octanol-water partition coefficient—came into play when performing this classification, illustrating that the model output is only sensitive to a small set of model input parameters.

However, neither sensitivity nor uncertainty results can be interpreted on their own (26). It is the combination of both sensitivity and uncertainty analyses that determines the relative importance or contribution of a particular parameter to the overall uncertainty of the desired output. An importance analysis can therefore help to better understand parameter contribution to outcome uncertainty by revealing the influence of any parameter on the results based on sensitivity and uncertainty. It is a global sensitivity analysis that makes it possible to determine the degree to which each of the model input parameters contribute to output uncertainty (27). This importance analysis can also help determine whether the contribution of the input parameters to the iF's uncertainty is similar for different chemical releases. Depending on the chemical considered and the release compartment, the relative importance of input parameters may therefore be different. Identifying groups of chemicals distinguished by similar parameter importance could help focus efforts on these particularly important parameters for each group of chemicals in order to reduce the overall uncertainty of the model output. None of the studies mentioned above have explored a differentiation among a large set of chemicals according to the relative importance of model parameters within a source-to-intake model approach. This paper therefore aims to 1) evaluate

the importance of physico-chemical properties, landscape and exposure parameters to the overall uncertainty of iF for a large set of chemicals; 2) determine the uncertainty of iF for each chemical and release compartment considered and 3) identify clusters of chemicals to set research effort priorities to reduce uncertainty when performing chemical screening and comparative assessment.

4.2.3 Materials and Methods

4.2.3.1 Choice of a multimedia and multi-pathway fate and exposure model

The nonspatial version of the IMPACT 2002 (4) multimedia and multi-pathway fate and exposure model was parameterized for the Canadian territory (28). The model includes air, water, sediment, vegetation (surface, stem, leaf and root), soil surface, soil root and soil vadose compartments. IMPACT 2002 takes the intermittent character of rain into account and considers a production-based scenario rather than a subsistence-based one (4, 29). To calculate iFs, the model requires 11 physico-chemical properties and 105 landscape and exposure parameters. The fate part of the model links the quantity released into the environment to the chemical masses (or concentrations) in a given compartment based on steady-state mass balance equations within each compartment. The exposure assessment is based on a so-called production-based scenario (4), implying that the iF is calculated to link the contaminant levels and quantities of food produced in a given region, no matter where the food is consumed (locally or exported). Ingestion pathways include drinking water consumption and intake via agricultural products, animal products and fishes. Pennington and colleagues (2005) provide further details on specific fate and exposure algorithms.

4.2.3.2 Statistical distributions for model input parameters

A set of 143 organic chemicals included in Environment Canada's National Pollutant Release Inventory (30) and an additional set of 35 representative organic chemicals were considered, covering relevant combinations in terms of environmental partitioning and exposure routes, overall persistence, long-range transport and feedback fraction (31, 32). Statistical distributions were first attributed to the 105 landscape and exposure parameters and to the 11 physico-chemical properties. More specifically, distributions for the exposure parameters (i.e. population, animal and agricultural production) and for some of the landscape parameters (i.e. temperature,

rainfall rate, water and soil surfaces) were calculated using the data variability within the Canadian sub-watersheds model (28). The best-of-fit distribution was determined with the Kolmogorov-Smirnov test using Statistica software (33). For landscape input parameters for which no data was available, a default lognormal distribution was assumed according to MacLeod (24). For each chemical and its physico-chemical properties, a statistical distribution was also assessed. When available, data from Mackay and colleagues (34) and from the PhysProp database from SRC (35) were used to evaluate the statistical distribution. In other cases, distributions were assumed lognormal, and a default geometric standard deviation was used, according to MacLeod and colleagues for degradation rates (24) and to Charles for air-water and octanol-water partition coefficients (K_{AW} and K_{OW} , respectively) and for bioconcentration factors (BCF) (36). The distributions attributed to the landscape and exposure parameters are indicated in Tableau 4.1 and those attributed to the physico-chemical properties can be found in Tableau 4.2, where a sub-set of 15 chemicals are represented for illustrative purposes. The rest is provided in the supporting information. As indicated in the tables, most of the parameters were governed by the lognormal, normal and Weibull distributions. A statistical distribution is defined by a certain number of parameters—for instance the median and geometric standard deviation for the lognormal distribution. In some particular cases, the best-of-fit distributions were the Rayleigh, general Pareto and triangular distributions.

Tableau 4.1 Distributions attributed to the 105 landscape and exposure parameters. Specific distribution parameters are shown (lognormal distribution: median; geometric standard deviation; normal distribution: mean; standard deviation; Weibull distribution: shape; scale). 1: Distribution from Manneh et al. (28); 2: Distribution from MacLeod et al. (24).

Landscape/ exposure input	Distribution parameters	Landscape/exposure input	Distribution parameters	Landscape/exposure input	Distribution parameters	Landscape/exposure input	Distribution parameters
1. Area paved	Normal ¹ ($18.8 \times 10^{+06}$; $65.6 \times 10^{+06}$)	2. Mean sediment accumulation	Lognormal ² (0.1; 1.05)	3. Air boundary layer thickness	Lognormal ² (5×10^{-03} ; 1.05)	4. Oceanic water area	Normal ¹ ($4.3 \times 10^{+11}$; $2.8 \times 10^{+11}$)
5. Sediment area	Weibull ¹ ($7.8 \times 10^{+02}$; $6.4 \times 10^{+06}$)	6. Oceanic sediment area	Normal ¹ ($4.3 \times 10^{+11}$; $2.8 \times 10^{+11}$)	7. Soil area	Normal ¹ ($54.8 \times 10^{+09}$; $50.33 \times 10^{+09}$)	8. Water area	Weibull ¹ (7.810^{+02} ; $6.4 \times 10^{+06}$)
9. Beef production	Weibull ¹ (0.16; 7.98×10^{-05})	10. Broilers production	Weibull ¹ (0.19; $3.18 \times 10^{+05}$)	11. Concentration colloidal organic matter	Lognormal ² (3.2×10^{-03} ; 1.05)	12. Transpiration coefficient	Lognormal ² ($5 \times 10^{+02}$; 1.05)
13. Correction plant lipid n- octanol (leaf)	Lognormal ² (0.95; 1.05)	14. Correction plant lipid n-octanol (root)	Lognormal ² (0.77; 1.05)	15. Correction plant lipid n-octanol (37)	Lognormal ² (0.95; 1.05)	16. Capture coefficient	Lognormal ² (0.5; 1.05)
17. Dairy production	Weibull ¹ (0.08; $4.05 \times 10^{+03}$)	18. Aerosol solid density	Lognormal ² (2400; 1.22)	19. Leaf density	Lognormal ² (0.8; 1.22)	20. Root density	Lognormal ² (0.8; 1.22)
21. Stem density	Lognormal ² (0.8; 1.22)	22. Depth oceanic lower layer	Lognormal ² (5000; 1.22)	23. Depth root layer	Lognormal ² (0.3; 1.22)	24. Sediment depth	Lognormal ² (0.05; 1.22)
25. Oceanic sediment depth	Lognormal ² (0.05; 1.22)	26. Depth soil surface layer	Lognormal ² (0.01; 1.22)	27. Depth oceanic upper layer	Lognormal ² (150; 1.22)	28. Depth soil vadose layer	Lognormal ² (1.5; 1.22)
29. Diffusion length boundary layer	Lognormal ² (5×10^{-03} ; 1.05)	30. Diffusion length stomata	Lognormal ² (25×10^{-06} ; 1.05)	31. Diffusion constant of oxygen in water	Lognormal ² (21×10^{-06} ; 1.05)	32. Dry plant mass	Lognormal ² (1.8; 1.05)
33. Diffusion constant of water in air	Lognormal ² (0.26; 1.73)	34. Egg production	Weibull ¹ (0.08; $2.6 \times 10^{+03}$)	35. Agricultural products exposed to air	Normal ¹ ($10.7 \times 10^{+07}$; $25.1 \times 10^{+07}$)	36. Volumetric air fraction (soil root)	Lognormal ² (0.2; 1.05)
37. Volumetric air fraction (soil surface)	Lognormal ² (0.2; 1.05)	38. Volumetric air fraction (soil vadose)	Lognormal ² (0.2; 1.05)	39. Aerosol phase fraction	Lognormal ² (2×10^{-11} ; 1.22)	40. Drinking water	Lognormal ² (0.77; 1.05)
41. Volume fraction leaf to aerial plant	Lognormal ² (0.5; 1.05)	42. Fraction of organic carbon in suspended oceanic sediment	Lognormal ² (0.1; 1.22)	43. Fraction of organic matter in solids	Lognormal ² (0.4; 1.22)	44. Volumetric fraction root to aerial plant	Lognormal ² (1; 1.05)
45. Volumetric solid fraction (soil root)	Lognormal ² (0.5; 1.05)	46. Sediment solid fraction	Lognormal ² (0.2; 1.22)	47. Oceanic sediment solid fraction	Lognormal ² (0.2; 1.22)	48. Volumetric solid fraction (soil surface)	Lognormal ² (0.5; 1.05)
49. Volumetric solid fraction (soil vadose)	Lognormal ² (0.5; 1.05)	50. Sediment fraction, oceanic bottom layer	Lognormal ² (5×10^{-06} ; 1.05)	51. Sediment fraction, oceanic top layer	Lognormal ² (5×10^{-06} ; 1.05)	52. Fraction soil area covered by vegetation	Normal ² (0.4; 0.24)

Landscape/ exposure input	Distribution parameters	Landscape/exposure input	Distribution parameters	Landscape/exposure input	Distribution parameters	Landscape/exposure input	Distribution parameters
53. Volumetric water fraction (soil root)	Lognormal ² (0.3; 1.05)	54. Volumetric water fraction (soil surface)	Lognormal ² (0.3; 1.05)	55. Volumetric water fraction (soil vadose)	Lognormal ² (0.3; 1.05)	56. Freshwater fish production	Weibull ¹ (0.08; $8.3 \times 10^{+02}$)
57. Fraction of organic matter in sediment	Lognormal ² (0.04; 1.22)	58. Fraction of organic matter in oceanic sediment	Lognormal ² (0.04; 1.22)	59. Fraction of organic carbon in solid phase of soil	Lognormal ² (0.02; 1.22)	60. Fraction of sediment deposition buried	Lognormal ² (0.4; 1.05)
61. Fraction of oceanic sediment deposition buried	Lognormal ² (0.4; 1.05)	62. Fraction of sediment deposition re-suspended	Lognormal ² (0.4; 1.05)	63. Fraction of oceanic sediment deposition re-suspended	Lognormal ² (0.4; 1.05)	64. Goat/sheep production	Normal ¹ ($1.3 \times 10^{+05}$; $2.3 \times 10^{+05}$)
65. Height of atmospheric layer	Lognormal ² (800; 1.22)	66. Number of head of beef	Weibull ¹ (0.17; $3.02 \times 10^{+03}$)	67. Number of head of broilers	Weibull ¹ (0.2; $1.81 \times 10^{+05}$)	68. Number of head of dairy cattle	Weibull ¹ (0.09; 24.8)
69. Number of head of goat/sheep	Weibull ¹ (0.28; $2.3 \times 10^{+03}$)	70. Number of head of laying hens	Weibull ¹ (0.08; 222)	71. Number of head of pigs	Weibull ¹ (0.25; $6.5 \times 10^{+03}$)	72. Leaf area index	Lognormal ² (5; 1.05)
73. Leaves lipid content	Lognormal ² (0.03; 1.05)	74. Root lipid content	Lognormal ² (0.01; 1.05)	75. Stem lipid content	Lognormal ² (0.03; 1.05)	76. Water mean depth	Weibull ¹ (0.7; 10.8)
77. Oceanic water pH	Lognormal ² (8; 1.05)	78. Pork production	Weibull ¹ (0.24; $5.3 \times 10^{+05}$)	79. Population	Normal ¹ ($1.7 \times 10^{+05}$; $6.4 \times 10^{+05}$)	80. ppm solids in runoff water	Lognormal ² (200; 1.73)
81. Rainfall rate	Normal ¹ (7.5×10^{-05} ; 4.4×10^{-05})	82. Rainfall infiltration fraction	Lognormal ² (0.27; 1.01)	83. Lower to upper atmospheric loss rate constant	Lognormal ² (1×10^{-04} ; 1.05)	84. Solid to water phase ratio	Lognormal ² (4×10^{-04} ; 1.05)
85. Runoff rate	Lognormal ² (0.07; 1.05)	86. Sea fish production	Normal ¹ (9×10^{-06} ; $1.2 \times 10^{+07}$)	87. Sediment decomposition rate constant	Lognormal ² (5×10^{-07} ; 1.05)	88. Sediment deposition rate constant	Lognormal ² (5×10^{-07} ; 1.05)
89. Sediment density	Lognormal ² (2400; 1.22)	90. Sediment to water mass transfer coefficient	Lognormal ² (1×10^{-04} ; 1.73)	91. Oceanic sediment to water mass transfer coefficient	Lognormal ² (1×10^{-04} ; 1.73)	92. Sediment to water diffusion transfer coefficient	Lognormal ² (1×10^{-04} ; 1.73)
93. Soil density	Lognormal ² (2400; 1.22)	94. Suspended oceanic sediment density	Lognormal ² (2200; 1.22)	95. Average dry period	Lognormal ² (80; 1.05)	96. Ocean temperature	Lognormal ² (298; 1.05)
97. Temperature	Normal ¹ (273; 6.4)	98. Unexposed agricultural products	Normal ¹ ($2.9 \times 10^{+08}$; $7.9 \times 10^{+08}$)	99. Dry deposition velocity	Lognormal ² (10; 1.73)	100. Vertical mixing velocity	Lognormal ² (3.6; 1.05)
101. Wet deposition scavenging volume	Lognormal ² ($2 \times 10^{+05}$; 1.73)	102. Leaves water content	Lognormal ² (0.73; 1.05)	103. Root water content	Lognormal ² (0.94; 1.05)	104. Stem water content	Lognormal ² (0.76; 1.05)
105. Mean wind speed	Lognormal ² (1; 1.73)						

Tableau 4.2 Distributions attributed to the 11 physico-chemical properties for a sub-set of 15 chemicals. Specific distribution parameters are shown (lognormal distribution: median; geometric standard deviation; normal distribution: mean; standard deviation; Weibull distribution: shape; scale. Pareto distribution: shape; scale). MW: molecular weight; K_{OW}: octanol/water partition coefficient; H: Henry's constant; t_{1/2a}: half-life in air; t_{1/2w}: half-life in water; t_{1/2d}: half-life in sediment; t_{1/2v}: half-life in vegetation; t_{1/2ss}: half-life in soil surface; t_{1/2sr}: half-life in soil root; t_{1/2sv}: half-life in soil vadose; BCF: bioconcentration factor). 1: Distribution from Mackay et al. and SRC (34, 35), 2: Default distribution from MacLeod or Charles (36, 38).

Name	MW	K _{OW}	H	t _{1/2a}	t _{1/2w}	t _{1/2d}	t _{1/2v}	t _{1/2ss}	t _{1/2sr}	t _{1/2sv}	BCF
Tetrachloroethylene	Lognormal ² (166;1)	Normal ¹ (2.83;0.41)	Lognormal ² (1770;1.58)	Lognormal ² (550;1.73)	Lognormal ² (550;1.73)	Lognormal ² (5500;1.73)	Lognormal ² (1700;1.73)	Lognormal ² (1700;1.73)	Lognormal ² (1700;1.73)	Lognormal ² (1700;1.73)	Lognormal ² (82.79;4.7)
Carbon tetrachloride	Lognormal ² (153;1)	Normal ¹ (2.67;0.11)	Lognormal ² (2760;1.58)	Lognormal ² (17000;1.73)	Lognormal ² (1700;1.73)	Lognormal ² (17000;1.73)	Lognormal ² (5500;1.73)	Lognormal ² (5500;1.73)	Lognormal ² (5500;1.73)	Lognormal ² (5500;1.73)	Lognormal ² (30.14;4.7)
1,3-Butadiene	Lognormal ² (54;1)	Normal ¹ (1.92;0.24)	Normal ¹ (7904;1707)	Lognormal ² (5;1.73)	Lognormal ² (170;1.73)	Lognormal ² (1700;1.73)	Lognormal ² (550;1.73)	Lognormal ² (550;1.73)	Lognormal ² (550;1.73)	Lognormal ² (550;1.73)	Lognormal ² (6.79;4.7)
Methomyl	Lognormal ² (162;1)	Weibull ¹ (0.47;1.2)	Normal ¹ (2×10 ⁻⁰⁵ ;3×10 ⁻⁰⁵)	Lognormal ² (58;1.73)	Lognormal ² (5520;1.73)	Lognormal ² (504;1.73)	Lognormal ² (504;1.73)	Lognormal ² (504;1.73)	Lognormal ² (504;1.73)	Lognormal ² (504;1.73)	Lognormal ² (3.16;4.7)
Formaldehyde	Lognormal ² (30;1)	Normal ¹ (0;0.53)	Weibull ¹ (0.3;5.97)	Lognormal ¹ (3.62;3.56)	Lognormal ¹ (98.82;1.73)	Lognormal ² (384;1.73)	Lognormal ² (96;1.73)	Lognormal ² (96;1.73)	Lognormal ² (96;1.73)	Lognormal ² (96;1.73)	Lognormal ² (3.16;4.7)
PCBs	Lognormal ² (292;1)	Weibull ¹ (1.33;7.91)	Lognormal ¹ (3.43;1.58)	Weibull ¹ (0.73;126)	Weibull ¹ (1.37;170)	Lognormal ² (1344;1.73)	Lognormal ² (336;1.73)	Lognormal ² (336;1.73)	Lognormal ² (336;1.73)	Lognormal ² (336;1.73)	Weibull ¹ (0.5;19475)
D-n-octylphthalate	Lognormal ² (390;1)	Normal ¹ (8;0.05)	Weibull ¹ (0.57;2.05)	Normal ¹ (22.76;1.42)	Lognormal ² (336;1.73)	Lognormal ² (6540;1.73)	Lognormal ² (336;1.73)	Lognormal ² (336;1.73)	Lognormal ² (336;1.73)	Lognormal ² (336;1.73)	Lognormal ¹ (63.5;584)
Aldrin	Lognormal ² (365;1)	Weibull ¹ (3.94;5.97)	Normal ¹ (34.92;33.51)	Normal ¹ (4.46;3.51)	Normal ¹ (8595;8217)	Lognormal ² (55000;1.73)	Lognormal ² (17000;1.73)	Normal ¹ (8595;8217)	Normal ¹ (8595;8217)	Normal ¹ (8595;8217)	Weibull ¹ (0.2;10142)
Diethyl phthalate	Lognormal ² (222;1)	Weibull ¹ (4.86;2.74)	Weibull ¹ (0.39;0.35)	Lognormal ² (170;1.73)	Lognormal ² (170;30.6)	Lognormal ² (1700;1.73)	Lognormal ² (550;1.73)	Weibull ¹ (1.14;597)	Weibull ¹ (1.14;597)	Weibull ¹ (1.14;597)	Normal ¹ (54.1;50.6)
Ethylene glycol	Lognormal ² (62;1)	Normal ¹ (-1.5;0.29)	Normal ¹ (3×10 ⁻⁰³ ;3.5×10 ⁻⁰³)	Pareto ¹ (-1.61;1.25)	Weibull ¹ (1.86;176)	Lognormal ² (672;1.73)	Lognormal ² (168;1.73)	Weibull ¹ (1.86;176)	Weibull ¹ (1.86;176)	Weibull ¹ (1.86;176)	Lognormal ¹ (3.16;8.17)
Hydroquinone	Lognormal ² (62;1)	Normal ¹ (0.66;0.22)	Pareto ¹ (-1;9×10 ⁻⁰⁶)	Weibull ¹ (2.26;17.33)	Lognormal ¹ (9.8;252)	Lognormal ² (240;1.73)	Lognormal ² (96;1.73)	Weibull ¹ (1.72;98.8)	Weibull ¹ (1.72;98.8)	Weibull ¹ (1.72;98.8)	Lognormal ¹ (4.05;8.49)
Methyl methacrylate	Lognormal ² (100;1)	Normal ¹ (0.87;0.33)	Weibull ¹ (12.76;32.31)	Weibull ¹ (1.16;8.18)	Lognormal ¹ (55;336)	Lognormal ² (550;1.73)	Lognormal ² (170;1.73)	Normal ¹ (336;237)	Normal ¹ (336;237)	Normal ¹ (336;237)	Weibull ¹ (1.66;3.76)
Diethylphthalate	Lognormal ² (390;1)	Normal ¹ (6.54;3.09)	Normal ¹ (1.67;1.61)	Lognormal ¹ (55;3.67)	Lognormal ² (170;3.66)	Lognormal ² (1700;1.73)	Lognormal ² (550;1.73)	Lognormal ² (550;2.07)	Lognormal ² (550;2.07)	Lognormal ² (550;2.07)	Weibull ¹ (1.1;130.4)
Ethanol	Lognormal ² (46;1)	Normal ¹ (-0.2;0.08)	Normal ¹ (0.5;0.27)	Pareto ¹ (-1.8;1.19)	Lognormal ² (96;1.73)	Lognormal ² (384;1.73)	Lognormal ² (13.3;1.73)	Lognormal ² (13.3;3.03)	Lognormal ² (13.3;3.03)	Lognormal ² (13.3;3.03)	Lognormal ² (3.16;4.7)

Name	MW	K _{ow}	H	t _{1/2a}	t _{1/2w}	t _{1/2d}	t _{1/2v}	t _{1/2ss}	t _{1/2sr}	t _{1/2sv}	BCF
p-Nitrophenol	Lognormal ² (139;1)	Lognormal ¹ (1.91;4.66)	Pareto ¹ (-2.7;6×10 ⁻⁰⁶)	Weibull ¹ (1.48;81.42)	Lognormal ¹ (32.84;12.9)	Lognormal ² (199;1.73)	Lognormal ² (23;1.73)	Normal ¹ (22.8;4.91)	Normal ¹ (22.8;4.91)	Normal ¹ (22.8;4.91)	Weibull ¹ (0.7;91.7)
1,4-Dioxane	Lognormal ² (88;1)	Normal ¹ (-0.2;0.18)	Lognormal ² (0.48;1.73)	Weibull ¹ (1.46;44)	Lognormal ¹ (434;16.11)	Lognormal ² (1700;1.73)	Lognormal (2500;1.73)	Weibull ¹ (1.8;2591)	Weibull ¹ (1.8;2591)	Weibull ¹ (1.8;2591)	Lognormal ² (3.16;4.7)

4.2.3.3 Uncertainty and importance analyses

To perform the uncertainty and importance analyses, the IMPACT 2002 Visual Basic interface was first incorporated into Analytica software (39). Based on the distributions attributed to the model input parameters for each chemical, an uncertainty analysis was assessed on the intake fraction. Median Latin hypercube sampling was used along with 10 000 iterations. Some of the statistical distributions for the physico-chemical properties had to be changed to lognormal in order to avoid division by negative numbers. The importance analysis was performed based on the Spearman rank correlation (40), which converts the input parameters into ranks and then computes a correlation coefficient (between 0 and 1), expressing the strength of the relationship between a particular input parameter and the intake fraction. For each chemical, the importance of the landscape and exposure parameters and physico-chemical properties was assessed for Canadian emissions to air, water and soil.

4.2.3.4 Cluster analysis

Once the importance analysis was performed on the physico-chemical properties and landscape and exposure parameters, a cluster analysis was assessed using the Statistica software. The cluster analysis was used to organize the results into chemical clusters with statistically similar parameter importance to support interpretation. The k-means clustering method was selected, and three clusters were specified. Choosing a higher cluster number did not provide additional significant clustering information. The k-means clustering method aims to produce k different clusters of the greatest possible distinction in an effort to minimize variability within clusters and maximize variability between clusters (33). Usually, as a result of k-means clustering, one would examine the means for each cluster on each dimension to assess how distinct the clusters are.

4.2.4 Results and Discussion

Importance and cluster analyses were performed to determine the uncertainty contribution of each landscape/exposure parameter and physico-chemical property to the overall uncertainty of the intake fraction and identify groups of chemicals with similar parameter importance. Figure 4.1 shows the mean importance of each model input (I) and for each cluster of chemicals for air, water and soil emissions, respectively. The mean importance of a cluster and fate/exposure parameter is calculated as the mean of the importance values of this particular fate/exposure

parameter for the chemicals included in this cluster. Examples of chemicals included in each cluster are given in the discussion for illustrative purposes, and the complete list of chemicals included in each cluster is in the supporting information. The chemicals included in each cluster were classified using the K_{OW} - K_{AW} plot developed by Bennett and colleagues and Margni to determine the group of environmental partitioning and dominant exposure pathway to which they belong (7, 32) (see also Figure S1 and Table S6 in the supporting information).

4.2.4.1 Emissions to air

For emissions to air, clusters 1, 2 and 3 contained 83, 34 and 61 chemicals, respectively. For cluster 1, the parameters that showed the highest importance were the octanol/water partition coefficient K_{OW} (I-74) and the soil area (I-7). Examples of chemicals included in the first cluster were cypermethrin, mirex and dimethyl phthalate. Most of the chemicals included in the first cluster were ingestion dominant chemicals. Their iFs were higher than those for the chemicals included in clusters 2 and 3. For these chemicals, the dominant exposure pathway was the ingestion of agricultural and animal products due to the direct transfer from air to vegetation, which explains the importance of the K_{OW} , but also, in some cases, the multi-pathway exposure routes. The soil area also proved to be important because the area covered by vegetation and agricultural products is a function of the soil area. For cluster 1, the GSD^2 was between 1 and 6, and the highest GSD^2 was observed for chemicals having the highest uncertainty on the K_{OW} . The complete list of chemicals along with the standard deviation on their iF is included in supporting information. For cluster 2, the most important parameters were rainfall rate (I-85) and the half-life in air and water (I-100 and I-106, respectively). Chemicals such as vinyl chloride, methanol and acetonitrile were included in the cluster. Substances that were found in cluster 2 tend towards environmentally partitioning in air or in air and water (41), and their major exposure pathway is inhalation. The rainfall rate and the half-life in air directly influence the residence time of the chemical in air and the inhalation pathway. For cluster 2, chemicals were similar in their similar GSD^2 values, which were between 1 and 2. As for cluster 3, it included chemicals such as dichloromethane, naphthalene and ethylene, and the most important parameter was the half-life value of the chemical in air (I-100). Like cluster 2, the K_{OW} - K_{AW} plot indicated that chemicals are mostly distinguished by their multimedia and air/water partitioning behaviors and by the

inhalation dominant exposure pathway. However, the third cluster included the lowest uncertainty values—the GSD² values being all around 1.

The results of the importance analysis are therefore not only explained by the chemical behavior and environmental partitioning but also by data quality and the statistical distributions attributed to each model input parameter. Two chemicals can have similar mean values for their physico-chemical properties, but if one of these properties is more uncertain for one of the chemicals, importance results will differ because the importance analysis takes both the sensitivity to and the uncertainty of a particular parameter into account. For example, both 1,1,2,2-tetrachloroethane ($\log K_{OW} = 2.4$; $\log K_{AW} = -1.8$; Weibull distribution for the half-life in air) and pentachloroethane ($\log K_{OW} = 2.9$; $\log K_{AW} = -1.1$; lognormal distribution for the half-life in air) show a multimedia environmental partitioning and inhalation dominant exposure pathway. The two chemicals are therefore similar in their physico-chemical properties. However, they are found in two different clusters because they have different statistical distributions for their physico-chemical properties (cluster 1 for pentachloroethane and cluster 3 for 1,1,2,2-tetrachloroethane). In this case, if the statistical distribution attributed to the half-life in air was the Weibull type for pentachloroethane like the one for 1,1,2,2-tetrachloroethane, then pentachloroethane would have been found in cluster 3.

When studying the statistical distributions for the chemicals considered, uncertainty was often due to the difference between the measured and estimated data for the K_{OW} and Henry's constant. Large discrepancies were also found in the bioconcentration factor in fish. However, this parameter did not show significant importance when compared to other model inputs, since the intake fraction was not sensitive to this input. The degradation rates of some chemicals in air and in water indicated a high contribution to the iF's uncertainty. This is due to both the high uncertainty of the half-life values, which is often caused by a lack of data and the high sensitivity of these parameters influencing the fate factor and, by the same token, the iF. As for the biotransfer factors in meat and milk, their distributions were only determined for chemicals for which data was available. The biotransfer factors did not show significant importance when compared to the importance of other input parameters. This is mainly due to the minimal sensitivity of the iF to the biotransfer factors. Importance analysis results for biotransfer factors (for air, water and soil emissions) are therefore included in the supporting information.

4.2.4.2 Emissions into water

For emissions occurring to the water compartment, three clusters were identified. They included 63, 70 and 45 chemicals, respectively. The parameters that showed the highest importance were the half-life of the chemicals in air and water (I-100 and I-106, respectively) for cluster 1, Henry's constant (I-66) followed by the K_{OW} (I-74) for cluster 2 and the half-life in water (I-106) for cluster 3. Examples of chemicals in cluster 1 were acetaldehyde, toluene and ethylbenzene. The first cluster grouped chemicals that were inhalation dominant and which partition in air, air/water or the multimedia environmental compartments. Once emitted to water, these chemicals transfer to the air compartment and are then inhaled. The fate factor dominated the intake fraction, which explains the importance of parameters I-100 and I-106. The GSD^2 for cluster 1 was between 1 and 29. The highest GSD^2 was observed for chemicals having the highest uncertainty for the half-life in air and water. Cluster 2 included benzo(a)pyrene, mirex and pronamide. Chemicals found in the second cluster were mostly ingestion dominant (via meat, milk, agricultural products or multi-pathways), having a tendency of either volatilizing and then depositing on agricultural surfaces or bioaccumulating in fish. The GSD^2 for cluster 2 was between 1 and 54, and the highest GSD^2 was for chemicals having the highest uncertainty on Henry's constant and K_{OW} . The third cluster included substances such as tetrachloroethylene, methanol and ethyl acetate. Chemicals found in this group were mostly inhalation dominant with a tendency to partition in the air and air/water compartments. The GSD^2 for cluster 3 was between 1 and 66, and the highest GSD^2 was for chemicals having the highest uncertainty for the half-life value in water. When compared to air and soil emissions, iFs resulting from water emissions had the highest GSD^2 .

4.2.4.3 Emissions into soil

For soil emissions, the clusters consisted of 46, 44 and 88 chemicals, respectively. For the substances included in cluster 1 (e.g. fluoranthene, formaldehyde and hexachloroethane), the most important parameter was the Henry's constant (I-66) and to a lesser degree the rainfall rate (I-85). Most of the chemicals in this first cluster were ingestion dominant (agricultural products, drinking water, meat/milk and multi-pathway) with a tendency of partitioning to water, soil, multimedia and water/soil. Their fate pathway was the transfer from soil to air and the deposition to the vegetation leaf. Some of the chemicals included in this cluster were inhalation dominant.

The GSD^2 for cluster 1 was between 1 and 4—the highest for the chemicals that were inhalation dominant. For cluster 2, the K_{OW} (I-74) showed the greatest importance. This cluster included chemicals such as dicofol, chlorobenzene and trifluralin. Most of the chemicals found in cluster 2 have a tendency of partitioning in the air/soil and multimedia compartments, with the multipathways dominant exposure route. For cluster 2, the GSD^2 was between 1 and 3. Finally, for cluster 3, the parameters that contributed the most to the iF's uncertainty were the rainfall rate (I-85) and the half-life of the chemical in water and air (I-106 and I-100, respectively). Examples of chemicals included in cluster 3 are benzo(a)pyrene, benzene and dichloromethane and chemicals that were mostly inhalation dominant with a tendency of partitioning in the air, air/water or multimedia compartments. The GSD^2 varied between 1 and 5 for their iF.

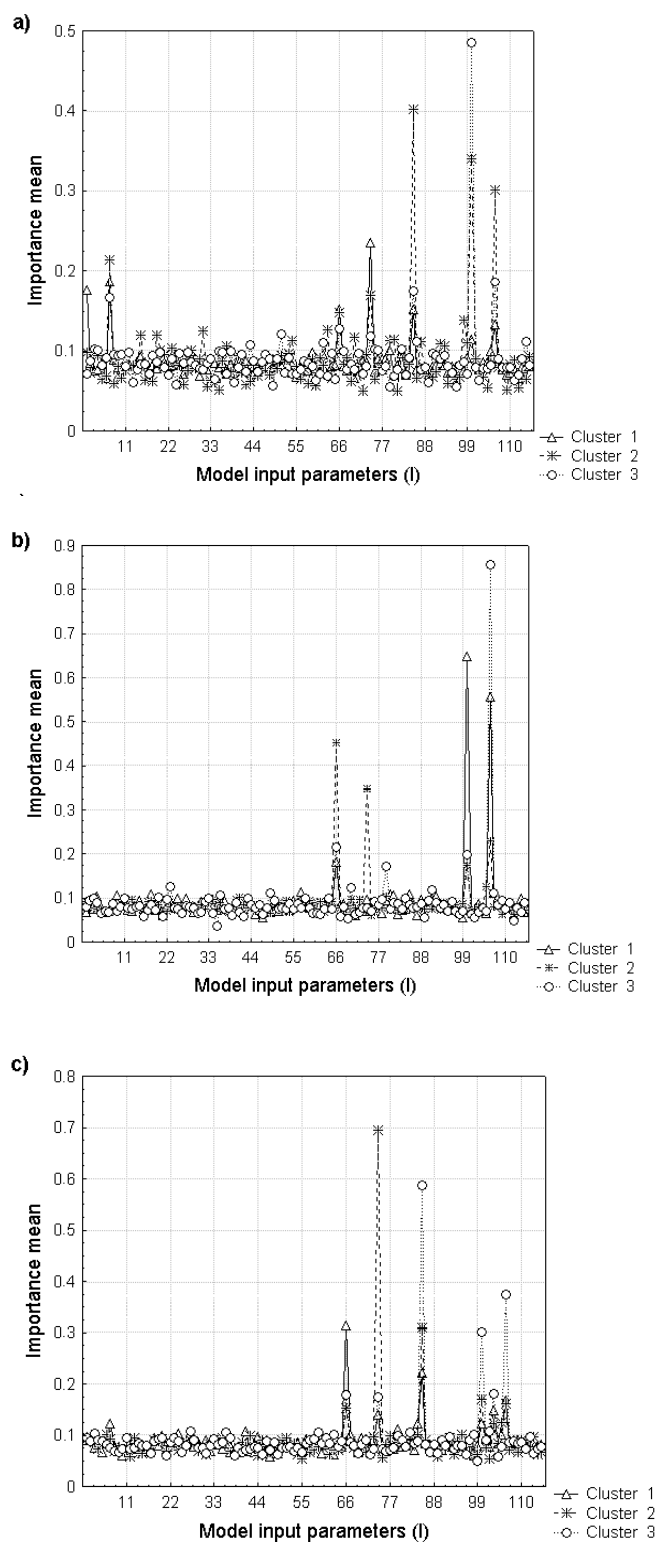


Figure 4.1 Importance of the model inputs I (105 landscape/exposure parameters and 11 physico-chemical properties) for a) air, b) water and c) soil emissions. For each cluster, the mean importance of a parameter is shown.

4.2.4.4 Uncertainty of iFs

The uncertainty of iFs, expressed as GSD^2 , was assessed for each chemical and for emissions into air, water and soil. In the previous section, the GSD^2 values for each cluster were presented and discussed. Figure 4.2 represents the number of chemicals included for each range of GSD^2 . Statistical information on the distribution of these GSD^2 for each compartment of emission considered is also presented. Results indicated for air and soil emissions that most of the chemicals fell within the range of 1 to 1.5 in their uncertainty values. However, for emissions into water, the uncertainty values were higher. Indeed, values up to 66.7 could be noted although, for most of the chemicals, the GSD^2 was between 1 and 6. These results (along with Table S7 in supporting information) help to get a better understanding on the uncertainty values and their ranges for the chemicals and emission compartments considered.

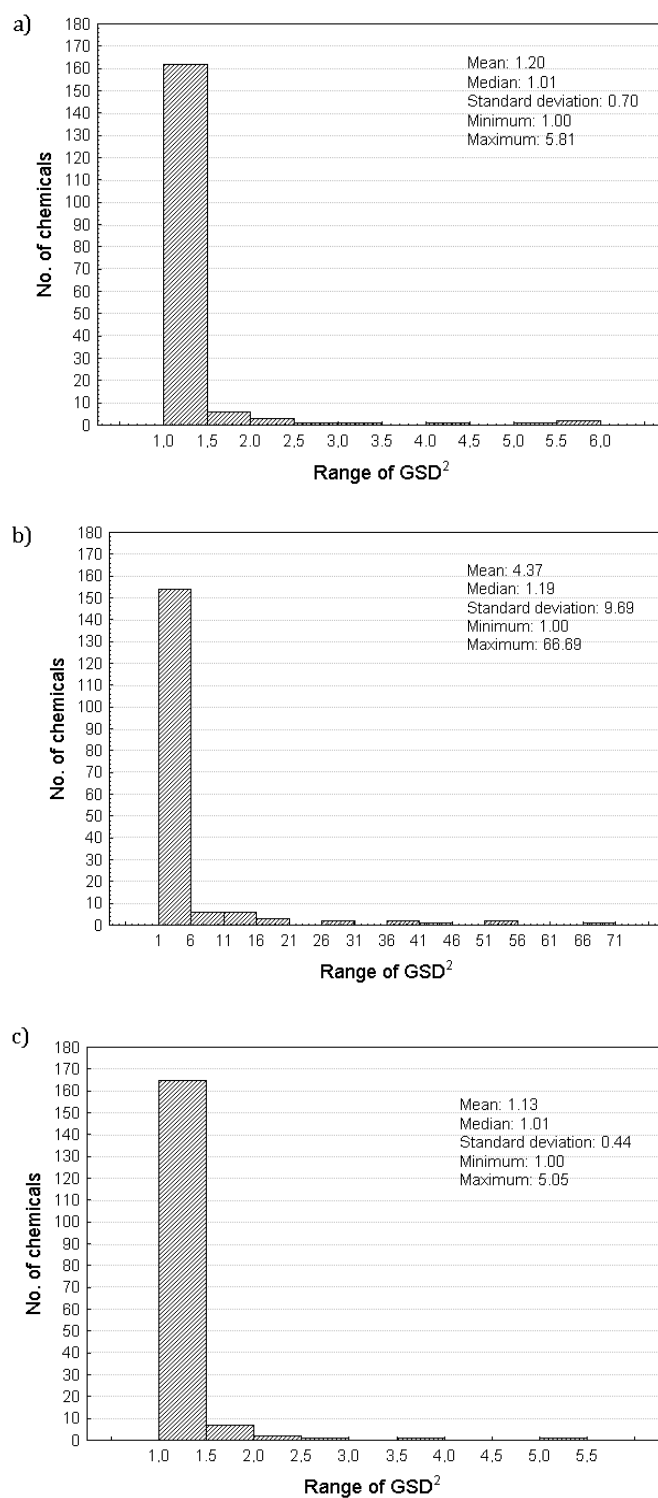


Figure 4.2 Number of chemicals for each range of GSD^2 , for emissions into a) air, b) water and c) soil.

4.2.4.5 Comparison with other findings in the literature

In most cases, the results obtained matched those of other documented studies. For air emissions, Hollander and colleagues (22) applied a stepwise multiple regression for the BasinBox model and found that the physico-chemical properties that mostly influenced the concentration ranges (highest r^2) were Henry's constant, the half-life of the chemical in the water and soil compartments and the soil to water partition coefficient. Considering that the latter is calculated from the K_{ow} , these results confirm the findings in this paper. However, this study went a step further by assessing the influence of the input parameters on the iF (i.e. covering the exposure step to the human population in addition to the fate factor). Moreover, it also addressed the influence of an emission outside the region where the chemical is released.

We found that the soil area was the most contributing landscape parameter to overall uncertainty for an emission to air. However, Hollander and colleagues found that wind speed and temperature showed the highest cumulative r^2 values. The reasons for this discrepancy could be: 1) that BasinBox does not consider transboundary emissions or 2) the temperature dependency of certain physico-chemical parameters in the BasinBox model. For instance, the K_{ow} and Henry's constant are calculated based on vapor pressure and solubility, which are modeled as temperature dependent (23). This is not the case in IMPACT 2002. Similar findings were found for an emission into soil scenario, where the rainfall rate, Henry's constant, the water degradation rate and the soil to water partition coefficient mainly influenced the concentration ranges. This paper demonstrated that the important parameters are not always the same depending on the emission scenario and therefore made it possible to identify chemical clusters distinguished by similar parameter importance.

In addition, the landscape and exposure parameters generally showed less importance when compared to the physico-chemical properties of the substances. This is in line with other literature findings (15, 18, 22, 25) and was mainly due to the low sensitivity of the iF to the exposure parameters, in comparison to the physico-chemical properties. However this study was able to determine exceptions for which landscape parameters showed a high importance (e.g. the area of soil compartment).

Tableau 4.3 can be used to better guide LCA and comparative risk assessment researchers and practitioners in their quest to determine priority parameters in a more accurate manner. Based on

two partitioning coefficients, K_{OW} and K_{AW} , it is suggested to first identify the environmental partitioning and dominant exposure pathways of a particular chemical, based on Bennett and colleagues (7) and Margni (32), and then determine the most important parameters that must be gathered to reduce the overall uncertainty of the iF.

Tableau 4.3 Parameters with the highest contribution to the iF's uncertainty for emissions to air, water and soil and for different chemical partitioning behavior and dominant exposure pathways. Uncertainty ranges for iFs are also presented. (K_{OW} : octanol-water partition coefficient; A_{soil} : area of soil compartment; R : rainfall rate; $t_{1/2a}$: half-life in air; $t_{1/2w}$: half-life in water; H : Henry's constant).

Emission to	Environmental partitioning	Dominant exposure pathway (s)	Important parameter(s)	iF's uncertainty (GSD ²)
Air	Water	Agricultural products/Drinking water	K_{OW} , A_{soil}	1 to 5.8
	Water/Multimedia	Multi-pathway	K_{OW} , A_{soil}	1 to 4.1
	Soil	Meat/Milk/Fish	K_{OW} , A_{soil}	1
	Water-Soil	Agricultural products/Multi-pathway	K_{OW} , A_{soil}	1 to 1.9
	Air-Soil	Multi-pathway	K_{OW} , A_{soil}	1 to 1.8
	Air	Inhalation	R , $t_{1/2a}$; $t_{1/2w}$; A_{soil}	1 to 5.4
	Air-Water	Inhalation	R , $t_{1/2a}$; $t_{1/2w}$; A_{soil}	1 to 2
Water	Multimedia	Inhalation	$t_{1/2a}$	1 to 2.4
	Air/Multimedia/Air-water	Inhalation	$t_{1/2a}$; $t_{1/2w}$	1 to 44
	Soil	Meat/Milk/Fish	K_{OW} , H	1 to 13.5
	Multimedia/Water-Soil	Multi-pathway	K_{OW} , H	1 to 36.6
	Water-Soil	Agricultural products	K_{OW} , H	1 to 66.7
Soil	Water	Agricultural products/Drinking water	H	1 to 2.66
	Water/Water-Soil	Multi-pathway	H	1 to 1.2
	Soil	Meat/Milk/Fish	H	1
	Multimedia	Inhalation/Multi-pathway	K_{OW} , H , R , $t_{1/2w}$	1 to 5.1
	Air-Soil	Multi-pathway	K_{OW}	1 to 1.5
	Air-Water	Inhalation	K_{OW} , R , $t_{1/2w}$	1 to 1.9
	Water-Soil	Agricultural products/ Drinking water	H , R , $t_{1/2w}$	1 to 1.5
	Air	Inhalation	R , $t_{1/2w}$	1 to 4

By performing an importance analysis, it is possible to first identify the inputs that contribute the most to the iF's uncertainty and then focus on better evaluating these parameters. This paper demonstrated that landscape and exposure parameters and physico-chemical properties do not share the same importance depending on the chemical and emission scenario considered. It made it possible to cluster a large set of chemicals into groups with similar parameter importance. Guidance has been proposed to help practitioners and researchers focus their efforts by gathering high quality data for the parameters that contribute the most to the uncertainty of the estimated iF.

4.2.5 Acknowledgment

The authors wish to thank Greg Paoli and Margaret Wilson for their highly professional support in moving the IMPACT 2002 model from Excel to the Analytica software. The authors would also like to thank the technical service of the Statistica software. Finally, the authors acknowledge the financial support of the industrial partners in the International Chair in Life Cycle Assessment (a research unit of CIRAIG): Alcan, ArcelorMittal, Bell Canada, Cascades, Eco Entreprises Québec, RECYC-QUÉBEC, Groupe EDF/GDF-SUEZ, Hydro-Québec, Johnson & Johnson, Mouvement des caisses Desjardins, RONA, Total and Veolia Environnement.

4.2.6 Supporting Information

The complete list of chemicals included in each cluster is provided in the supporting information, which also includes the importance results obtained for the biotransfer factors. Tables containing the distributions attributed to the physico-chemical properties for all of the chemicals and uncertainty values for the iFs are also found in the supporting information.

4.2.7 Brief

This paper presents the relative importance of physico-chemical properties and landscape/exposure parameters to the overall uncertainty of human health intake fractions for organic chemicals.

4.2.8 References

- (1) Brandes, L.; Hollander, A.; Meent van de, D. *SimpleBox 2.0: a nested multimedia fate model for evaluating the environmental fate of chemicals*; RIVM 719101029; National Institute of Public Health and Environment: Bilthoven, 1996.

- (2) Exposure and Risk Assessment Group. Available at: <http://eetd.lbl.gov/ie/ERA/>
- (3) Huijbregts, MAJ.; Struijs, J.; Goedkoop, M.; Heijungs, R.; Hendriks, J.; van de Meent, D. Human population intake fractions and environmental fate factors of toxic pollutants in life cycle impact assessment. *Chemosphere*. **2005**, *61* (10), 1495-1504.
- (4) Pennington, D.; Margni, M.; Ammann, C.; Jolliet, O. Multimedia Fate and Human Intake Modeling : Spatial versus Nonspatial Insights for Chemical Emissions in Western Europe. *Environmental Science & Technology*. **2005**, *39*, 1119-1128.
- (5) Sleeswijk, A. GLOBOX - A Spatially Differentiated Multimedia Fate and Exposure Model. *Environmental Science and Pollution Research*. **2006**, *13* (2).
- (6) Rosenbaum, R.; Bachmann, T.; Hauschild, M. Z.; Huijbregts, MAJ.; Jolliet, O.; Juraske, R.; Kohler, A.; Larsen, H. F.; MacLeod, M.; Margni, M.; McKone, T.; Payet, J.; Schuhmacher, M.; van de Meent, D. USEtox-The UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterization factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in Life Cycle Impact Assessment. *International Journal of LCA*. **2008**, *13* (7), 532-546.
- (7) Bennett, D.; Margni, M.; McKone, T.; Jolliet, O. Intake Fraction for Multimedia Pollutants: A Tool for Life Cycle Analysis and Comparative Risk Assessment. *Risk Analysis*. **2002**, *22* (5), 905-918.
- (8) Bennett, D.; McKone, T.; Evans, J.; Nazaroff, W.; Margni, M.; Jolliet, O.; Smith, K. Defining Intake Fraction. *Environmental Science & Technology*. **2002**, *36*, 207A-211A.
- (9) Crettaz, P.; Pennington, D.; Rhomberg, L.; Brand, K.; Jolliet, O. Assessing human health response in life cycle assessment using ED10s and DALYs: Part 1-Cancer Effects. *Risk Analysis*. **2002**, *22* (5), 931-946.
- (10) Huijbregts, MAJ.; Rombouts, L.; Ragas, A. M. J.; van de Meent, D. Human-Toxicological Effect and Damage Factors of Carcinogenic and Noncarcinogenic Chemicals for Life Cycle Impact Assessment. *Integrated Environmental Assessment and Management*. **2005**, *1* (3), 181-244.
- (11) Jolliet, O.; Margni, M.; Charles, R.; Humbert, S.; Payet, J.; Rebitzer, G.; Rosenbaum, R. IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology. *International Journal of LCA*. **2003**, *8* (6), 324-330.

- (12) Huijbregts, MAJ. Application of Uncertainty and Variability in LCA Part I: A General Framework for the Analysis of Uncertainty and Variability in Life Cycle Assessment. *International Journal of LCA*. **1998a**, 3 (5), 273-280.
- (13) Finkel, A. M., *Confronting uncertainty in risk management - A guide for decision makers* Resources for the future: .Washington DC, 1990.
- (14) Rowe, W. D. Understanding uncertainty. *Risk Analysis*. **1994**, 14 (5), 743-750.
- (15) Huijbregts, MAJ. Application of Uncertainty and Variability in LCA Part II: Dealing with Parameter Uncertainty and Uncertainty due to Choices in Life Cycle Assessment. *International Journal of LCA*. **1998b**, 3 (6), 343-351.
- (16) Hertwich, E.; McKone, T.; Pease, W. A Systematic Uncertainty Analysis of an Evaluative Fate and Exposure Model. *Risk Analysis*. **2000**, 20 (4), 439-454.
- (17) Steen, B. On uncertainty and sensitivity of LCA-based priority setting. *Journal of Cleaner Production*. **1997**, 5 (4), 255-262.
- (18) Hertwich, E.; McKone, T.; Pease, W. Parameter Uncertainty and Variability in Evaluative Fate and Exposure Models. *Risk Analysis*. **1999**, 19 (6), 1193-1204.
- (19) Bennett, D.; Kastenber, W. E.; McKone, T. A multimedia, multiple pathway risk assessment of atrazine: the impact of age differentiated exposure including joint uncertainty and variability. *Reliability Engineering and Systems Safety*. **1999**, 63, 185-198.
- (20) McKone, T.; Ryan, P. Human Exposures to Chemicals through Food Chains: An Uncertainty Analysis *Environmental Science & Technology*. **1989**, 23 (9), 1154-1163.
- (21) Huijbregts, MAJ.; Thissen, U.; Jager, T.; van de Meent, D.; Ragas, A. M. J. Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part II: assessing parameter uncertainty and human variability in the calculation of toxicity potentials. *Chemosphere*. **2000b**, 41, 575-588.
- (22) Hollander, A.; Pistocchi, A.; Huijbregts, MAJ.; Ragas, A. M. J.; van de Meent, D. Substance or space: The relative importance of substance properties and environmental characteristics in modeling the fate of chemicals in Europe. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **2009**, 28 (1), 44-51.

- (23) Hollander, A.; Huijbregts, MAJ.; Ragas, A. M. J.; van de Meent, D. BasinBox: A generic multimedia fate model for predicting the fate of chemicals in river catchments. *Hydrobiologia*. **2006**, *565*, 21-38.
- (24) MacLeod, M.; Fraser, A. J.; Mackay, D. Evaluating and expressing the propagation of uncertainty in chemical fate and bioaccumulation models. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **2002**, *21* (4), 700-709.
- (25) Eisenberg, J.; McKone, T. Decision Tree Method for the Classification of Chemical Pollutants: Incorporation of Across-Chemical Variability and Within-Chemical Uncertainty. *Environmental Science & Technology*. **1998**, *32*, 3396-3404.
- (26) Rosenbaum, R. Multimedia and food chain modelling of toxics for comparative risk and life cycle impact assessment. Ph.D. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suisse, 2006.
- (27) Homma, T.; Saltelli, A. Importance measures in global sensitivity analysis of nonlinear models. *Reliability Engineering and Systems Safety*. **1996**, *52* (1), 1-17.
- (28) Manneh, R.; Margni, M.; Deschênes, L. Spatial variability of intake fractions for Canadian emission scenarios: A comparison between three resolution scales. *Environmental Science & Technology*. **2010**, *44* (11), 4217-4224.
- (29) Jolliet, O.; Hauschild, M. Z. Modeling the influence of intermittent rain events on long-term fate and transport of organic air pollutants. *Environmental Science & Technology*. **2005**, *39*.
- (30) Environment Canada. Available at: <http://www.ec.gc.ca/inrp-npri/default.asp?lang=en>
- (31) Gouin, T.; Mackay, D.; Webster, E.; Wania, F. Screening for persistence in the environment. *Environmental Science & Technology*. **2000**, *34*, 881-884.
- (32) Margni, M. Source to intake modeling in life cycle impact assessment. Ph.D. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suisse, 2003.
- (33) Statsoft *Statistica*, Statsoft: Tulsa, OK, 2009.
- (34) Mackay, D.; Ying Shiu, W.; Ma, K.-C.; Chi Lee, S., *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*. CRC Press: Boca Raton, 2006.
- (35) SRC. Available at: <http://srcinc.com/what-we-do/product.aspx?id=133>

- (36) Charles, R. Modelling pesticides residues École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, 2004.
- (37) Lumina decision systems Inc. *Analytica*, Lumina: Los Gatos, CA, 2009.
- (38) MacLeod, M.; Mackay, D., Evaluating and expressing the propagation of uncertainty in chemical fate models. In 2002.
- (39) Lumina decisions system Inc. Available at: <http://www.lumina.com/>
- (40) University of Delaware. Available at: <http://udel.edu/~mcdonald/statspearman.html>
- (41) Jolliet, O.; Muller-Wenk, R.; Bare, J.; Brent, A.; Goedkoop, M.; Heijungs, R.; Itsubo, N.; Pena, C.; Pennington, D.; Potting, J.; Rebitzer, G.; Stewart, M.; Udo de Haes, H.; Weidema, B. The LCIA Midpoint-damage for Framework of the UNEP/SETAC Life Cycle Initiative. *International Journal of LCA*. **2004**, 9 (6), 394-404.

CHAPITRE 5 ANALYSE DE LA VARIABILITÉ SAISONNIÈRE DE LA FRACTION PRISE

5.1 Présentation et lien avec le premier et le deuxième manuscrit

Le premier manuscrit présente l'incertitude due à la variabilité naturelle spatiale des paramètres de devenir et d'exposition. Le deuxième manuscrit relate la contribution des propriétés physico-chimiques et paramètres de devenir et d'exposition à l'incertitude de la fraction prise.

Quant à ce 3^e manuscrit, il complète le 1^{er} en présentant aussi la variabilité naturelle des paramètres intrants mais sous un angle différent, à savoir selon la saison et non le lieu d'émission. Alors que les propriétés physico-chimiques et les paramètres de devenir et d'exposition qui contribuaient le plus à l'incertitude de la fraction prise sont présentés au sein du 2^e manuscrit, ces intrants sont ici variés en fonction de la température estivale et hivernale pour deux contextes : canadien et global. Deux modèles non spatialisés spécifiques à la saison d'été et d'hiver ont ainsi été créés pour la version canadienne du modèle IMPACT 2002 et la version adaptée pour le contexte global du modèle consensus USEtox. Des fractions prises pour chacune des 2 saisons ont été ensuite calculées et comparées entre elles et à celles obtenues en utilisant une température de 25°C. Pour certaines émissions canadiennes dans l'air et l'eau, les résultats ont indiqué que la fraction prise hivernale pouvait être jusqu'à un ou deux ordres de grandeur supérieure à la fraction prise estivale ou celle calculée à 25°C. Par contre, les fractions prises saisonnières étaient similaires entre elles et avec celles calculées à 25°C lorsque les données saisonnières globales étaient utilisées. Ces résultats ont indiqué que la variabilité saisonnière peut s'avérer importante pour certaines émissions hivernales dans un pays comme le Canada; par contre, comme l'ordre des substances est similaire selon la température d'émission considérée (estivale, hivernale, 25°C), la différenciation saisonnière s'avère peu pertinente dans un contexte comparatif d'ACV. De plus, le manuscrit a indiqué que cette différenciation n'est pas pertinente lorsque des conditions globales de température et précipitations sont utilisées.

5.2 Evaluating the relevance of seasonal differentiation of human health intake fractions in life cycle assessment

5.2.1 Abstract

The intake fraction (iF) is the fraction of an emitted mass of chemical that is ultimately taken in by an entire population and it is used as an indicator of human health potential impacts related to environmental chemical persistence and bioaccumulation in the food chain. In chemical screening applications, the iF can be predicted using multimedia and multipathway fate and exposure models. One of the sources of iF uncertainty is the natural seasonal variability of the input parameters used in the models, i.e. the physico-chemical properties of the pollutant and the landscape and exposure parameters. The objective of this paper is to determine the relevance of including seasonal differentiation when assessing iFs in Life Cycle Assessment. This was done by calculating and comparing seasonal iFs with each other and with iFs at 25°C, for both Canadian and global contexts. Two Canadian seasonal models based on the IMPACT 2002 predictive tool and two models for the global context based on the USEtox consensus model were developed to calculate summer and winter iFs. Emissions into air and water and a set of 35 representative organic chemicals were considered. Partition coefficients for seasonal conditions were calculated using an integration of the Van't Hoff equation. First-order degradation rate constants were calculated using a generalization of the Arrhenius equation, i.e. that the rate constant doubles with each 10°C increase in temperature. For Canadian air emissions, results indicated that iFs resulting from winter emissions could be up to one to two orders of magnitude higher than summer iFs or iFs calculated at 25°C. For Canadian water emissions, results showed that iFs for both summer and winter conditions were, in general, closer to each other with outliers within one order of magnitude to iFs calculated at 25°C. Results also indicated that seasonal variability was of lesser importance when assessing iFs within a global context. Because the ranking between chemicals was maintained, it can be concluded that seasonal variability is not relevant within a comparative context. However, this difference is expected to be significant when comparing the magnitude of toxic impacts versus other impact categories contributing to human health damages, such as respiratory effects, photochemical oxidation etc.

5.2.2 Keywords

Intake fraction; seasonal differentiation; uncertainty; life cycle assessment; IMPACT 2002; USEtox

5.2.3 Introduction

Life cycle assessment (LCA) is a tool used to assess the potential environmental impacts that a product, service or process has on the environment, over its entire life cycle (Hauschild, 2005). Potential impacts are calculated multiplying the mass of emitted pollutants by their respective characterization factors (CFs), which express the contribution of each inventory item to a specific environmental problem (Hertwich et al., 2002). Therefore, there are different sets of CFs specific to each impact category (climate change, ecotoxicity etc.). These CFs are uncertain because of model and scenario uncertainty as well as parameter uncertainty and natural variability (Huijbregts, 1998a, 1998b). The latter arises from the natural spatial and temporal variability of the fate and exposure parameters used to predict CFs (e.g. temperature, soil properties, rainfall rate etc.). The uncertainty associated with CFs that are developed in a generic manner, i.e. without spatial or temporal differentiation, can determine whether a difference between two emission scenarios is significant or not and therefore, affect the decision of LCA (Potting and Hauschild, 2006). Indeed, the location and time of emissions can strongly affect the fate of contaminants and their potential impacts on receptors.

The importance of spatial differentiation of CFs depending on emission location scenarios has been studied extensively. For instance, spatially differentiated characterization factors for the human toxicity impact category have been developed (MacLeod et al., 2004; Pennington et al., 2005; Humbert et al., 2009; Manneh et al., 2010). It was shown that, for emissions into water of some chemicals, spatial variability could be as high as 10 orders of magnitude (Manneh et al., 2010). Spatial differentiation has also been studied for other impact categories such as acidification (Potting et al., 1998) and land use (Saad, 2011).

Temporal differentiation issues have received less attention. Indeed, LCA traditionally calculates CFs at steady-state conditions, where landscape and exposure parameters represent the average annual conditions within a given region. Temporal differentiation within LCA focuses on 1) the calculation of the potential impacts with a dynamic model over a given time horizon; 2) the variation of emission rates which has a direct influence on the modification of a threshold effect

and 3) the application of a scenario analysis based on the variation of fate and exposure parameters with, for example, the season of emission. Levasseur et al. (2010) developed an approach by computing a dynamic life cycle inventory for the global warming impact category, in order to consider the temporal profile of emissions and then to calculate time-dependent CFs (Levasseur et al., 2010). Potting and Hauschild (2005) have studied, for the photochemical oxidant formation impact category, the variation of CFs for different emission years (Potting and Hauschild, 2005). They have calculated and compared acidification factors for the reference years 1990 and 2010. The variation noted was caused by the difference in the level of economic activity and emission control measures.

However, the seasonal variation in the potential impacts has been neglected, although fate and exposure parameters can show large seasonal variations. For instance, in Canada, the average temperature can vary from -18°C in the winter to $+12^{\circ}\text{C}$ in the summer (Ressources Naturelles du Canada, 2007; Environnement Canada, 2010), causing variations in temperature-dependent environmental properties of chemicals, such as the octanol-water and air-water partition coefficients. Shah and Ries (2009) have studied spatial and monthly variations in regional impacts, more specifically for the photochemical oxidant formation (NO_x) impact category in the United States. They have developed monthly characterization factors and found that a temporal variability of two orders of magnitude existed in both the fate and exposure level CFs for NO_x .

The application of a scenario analysis based on the seasonal variation of fate and exposure parameters has, however, been neglected so far. Human toxicity is one of the impact categories considered in LCA. Human toxicity characterization factors (CFs) can be expressed as the product of an intake fraction (iF) and an effect factor (Rosenbaum et al., 2008). The iF represents the mass fraction of a chemical release that will ultimately be taken in by the entire population and is a combination of the fate of and the exposure to a specific contaminant within a given evaluative environment (Bennett et al., 2002; Bennett et al., 2002b). It is calculated using multimedia and multipathway fate and exposure models, which are evaluative screening tools developed to predict the environmental behavior of hundreds of pollutants and their related potential impacts on human health and ecosystems. Examples of such models are CalTOX (Exposure and Risk Assessment Group, 2003), Globox (Sleeswijk, 2006), IMPACT 2002 (Pennington et al., 2005) and USEtox (Hauschild et al., 2008; Rosenbaum et al., 2008). iFs are

traditionally calculated using these multimedia models solved at steady-state conditions. The seasonal variability of iFs has not yet been assessed within such fate and exposure models.

This paper focuses on studying this seasonal variability of iFs within IMPACT 2002 (Pennington et al., 2005) and USEtox (Pennington et al., 2005; Hauschild et al., 2008; Rosenbaum et al., 2008). Since spatial variability for Canadian emission scenarios has already been studied for the IMPACT 2002 model (Manneh et al., 2010), it is now of interest to study the seasonal variability on the same model and emission scenarios. This allows comparing spatial versus seasonal variability in a consistent way and determining which one is the most important. IMPACT 2002 assumes an annual temperature of 25°C, which overestimates the average annual temperature for Canada. Moreover, it is expected to observe a high variability between winter and summer Canadian temperatures. USEtox is a model that benefits from a large scientific consensus for LCA and comparative risk assessment applications. It represents an average continent nested within a global box model. The selection of the USEtox model is hence an interesting choice to verify if seasonal differentiation is relevant within a global context.

More specifically, this paper aims at i) developing and comparing summer and winter iFs with each other and with iFs calculated at 25°C within the IMPACT 2002 Canadian model and USEtox consensus model and ii) evaluating the relevance of seasonal differentiation of iFs in LCA.

5.2.4 Materials and methods

5.2.4.1 Description of the multimedia and multipathway fate and exposure models IMPACT 2002 and USEtox

The IMPACT 2002 model (Pennington et al., 2005) was originally developed for Western Europe, but the Canadian nonspatial version of the model was used for this study (Manneh et al., 2010). The fate assessment includes degradation and inter-media transfer through the environmental compartments air, water, sediment, vegetation (surface, stem, leaf and root) and soil (surface, root and vadose zones). Exposure is assessed via inhalation and ingestion (drinking water consumption and intake via agricultural products, animal products and fishes). USEtox is a scientific consensus multimedia and multipathway fate and exposure model including both continental and global scales. Fate and exposure is assessed in a similar manner as IMPACT

2002. Further details on the algorithms used in IMPACT 2002 and USEtox can be found in Pennington et al. (2005) and Rosenbaum et al. (2008).

5.2.4.2 Chemicals and emission scenarios considered

Thirty-five organic substances were considered for air and water emission scenarios. These substances form a set of non-dissociating and non-amphiphilic organic chemicals covering all relevant combinations in terms of environmental partitioning and exposure routes, overall persistence, long-range transport and feedback fraction (Margni et al., 2002; Margni, 2003). The complete list can be found in Table 1.

5.2.4.3 Development of the winter and summer Canadian models based on IMPACT 2002

Two nonspatial versions specific to the Canadian context were created for the winter and summer seasons. In order to predict the iF, the IMPACT 2002 model makes use of 11 physico-chemical properties and 105 landscape and exposure parameters. However, it was found that these fate and exposure parameters do not share the same importance when it comes to the calculated iF, as demonstrated by Manneh et al. (2011). Only parameters to which the iF was the most sensitive and that presented the highest contribution to its uncertainty were varied along with the summer and winter conditions. Therefore, agricultural and animal production was not varied according to the season of emission. For emissions into air, Manneh and colleagues found that the rainfall rate, the half-lives in air and water, the soil area and the octanol-water partition coefficient (K_{OW}) were the most important model parameters. Whereas, for emissions into water, the Henry's constant, the half-lives in air and water and the K_{OW} were identified as the most important.

Seasonal temperature and precipitation data were provided from Environment Canada and Natural Resources of Canada (Ressources Naturelles du Canada, 2007; Environnement Canada, 2010). These data indicated an average Canadian temperature for the summer and winter seasons of +12°C and -18°C, respectively. The rainfall rate was 210 mm/yr during the summer and 134 mm/yr during the winter.

Physico-chemical properties at 25°C were obtained from Mackay et al. (2006). The K_{OW} and Henry's constant for the summer and winter conditions were predicted by performing an integration of the Van't Hoff equation (Schwarzenbach et al., 2002), as shown by Equations 5.1 and 5.2, respectively.

For K_{OW} , the chemical-related standard enthalpy change of partition between the water and octanol phases (ΔH_{OW}) was taken from literature data for some of the chemicals considered (refer to Table 1). For other substances for which only data on the excess enthalpy in water were available, the excess enthalpy in octanol was assumed to be equal to 10 kJ/mole and the standard enthalpy change was calculated as the difference between the two excess enthalpy values. This is considered being a reasonable approximation, since for most organic compounds, the absolute value of the excess enthalpy in octanol does not exceed (+) or (-) 10 kJ/mole (Schwarzenbach et al., 2002). When no data was available for the excess enthalpies in octanol and water, the first was assumed to be 10 kJ/mole while the second was assumed to be equal to 0. This was another justified assumption since for many compounds, the excess enthalpy in water was found to have a small absolute value. For instance, its value was -3.6 kJ/mole for carbon tetrachloride and -1.6 for 1,2-dichloroethane (Okochi et al., 2004).

As for the Henry's constant (H), it was also predicted using the integration of the Van't Hoff equation (equation 2). The ratio of the derivative of the natural logarithm of the Henry's constant to the derivative of the inverse of temperature was obtained mainly from Sander (1999).

Equation 5.1

$$K_{OW\text{ summer/winter}} = K_{OW_{298.15}} \times \exp\left(\left(-\frac{\Delta H_{OW}}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T_{\text{summer/winter}}} - \frac{1}{298.15}\right)\right)$$

$K_{OW\text{ summer/winter}}$ is the predicted octanol - water partition coefficient for summer and winter

$K_{OW_{298.15}}$ is the octanol - water partition coefficient at the temperature of 298.15 K

ΔH_{OW} is the standard enthalpy change of partition between the water and octanol phases (J/mole) defined as :

$$\Delta H_{OW} = H_o^e - H_w^e$$

where H_o^e and H_w^e are the excess enthalpies in octanol and water, respectively (J/mole)

R is the universal gas constant (J/mole.K)

$T_{\text{summer/winter}}$ is the summer or winter temperature (K)

Equation 5.2

$$H_{summer/winter} = H_{298.15} \times \exp\left(\left(\frac{d \ln H}{d(1/T)}\right) \times \left(\frac{1}{T_{summer/winter}} - \frac{1}{298.15}\right)\right)$$

$H_{summer/winter}$ is the predicted Henry's constant for the summer and winter seasons (Pa.m³/mole)

$H_{298.15}$ is the Henry's constant at the temperature of 298.15 K (Pa.m³/mole)

$\frac{d \ln H}{d(1/T)}$ is a constant (K), defined as $\frac{-\Delta H_{aw}}{R}$

where ΔH_{aw} is the standard enthalpy change of partition between the air and water phases (J/mole)

R is the universal gas constant (J/mole.K)

$T_{summer/winter}$ is the summer or winter temperature (K)

For the degradation rates in air and water, IMPACT 2002 assumes a first-order kinetic reaction. Rate constants for a temperature of 25°C were calculated using the available half-life values at this temperature ($t_{0.5a}$ for air and $t_{0.5w}$ for water, respectively) from Mackay and colleagues (2006). Usually, one can use the Arrhenius equation to determine the dependence of the rate constant on temperature. However, as data was not available for the chemicals considered, rate constants for summer and winter were calculated assuming that the rate constant doubles with every 10°C increase in temperature (Ebbing & Gammon, 2009). Half-life values for the two seasons were then deduced.

Tableau 5.1 presents the values of the physico-chemical properties for the default temperature of 25°C as well as for the summer and winter seasons for the Canadian nonspatial version of IMPACT 2002.

Tableau 5.1 Physico-chemical properties of the chemicals considered for 25°C and for summer (s) and winter (w) seasons for the Canadian nonspatial version of IMPACT 2002. Properties at 25°C were taken from Mackay et al. (2006). Sources of data used to determine the ΔH and $\ln H/d(1/T)$ factors: 1- Dewulf et al. (1999); 2-assumed excess enthalpy in octanol; 3-assumed excess enthalpy in octanol and water; 4-Bahadur et al. (1997); 5- Sander (1999); 6- National Institute of Standards and Technology (2008).

Chemical #	Chemical name	$\log K_{OW}(25^\circ C)$	ΔH	Source	$\log K_{OW}(s)$	$\log K_{OW}(w)$	$H(25^\circ C)$	$-\ln H/d(1/T)$	Source	$H(s)$	$H(w)$	$t_{0.5a}(25^\circ C)$	$t_{0.5a}(s)$	$t_{0.5a}(w)$	$t_{0.5w}(25^\circ C)$	$t_{0.5w}(s)$	$t_{0.5w}(w)$
		(-)	(kJ/mole)		(-)	(-)	(Pa.m ³ /mole)	(K)		(Pa.m ³ /mole)	(Pa.m ³ /mole)	(hr)	(hr)	(hr)	(hr)	(hr)	(hr)
1	Tetrachloroethylene	2.88	2.6	1	2.86	2.80	1.74E+03	5100	5	8.19E+02	9.30E+01	5.50E+02	1.10E+03	8.80E+03	5.50E+02	1.10E+03	8.80E+03
2	Carbon tetrachloride	2.64	1.3	1	2.63	2.60	3.25E+03	4400	5	1.69E+03	2.59E+02	1.70E+04	3.40E+04	2.72E+05	1.70E+03	3.40E+03	2.72E+04
3	1,3-Butadiene	1.99	10	2	1.91	1.69	7.36E+03	4100	5	4.01E+03	6.98E+02	5.00E+00	1.00E+01	8.00E+01	1.70E+02	3.40E+02	2.72E+03
4	Methomyl	0.6	10	2	0.52	0.30	1.87E-08	6382	6	7.29E-09	4.79E-10	5.50E+02	1.10E+03	8.80E+03	5.50E+03	1.10E+04	8.80E+04
5	Acephate	-0.85	10	2	-0.93	-1.15	5.06E-11	5000	5	2.41E-11	2.86E-12	7.55E+00	1.51E+01	1.21E+02	1.26E+03	2.51E+03	2.01E+04
6	Formaldehyde	0.35	10	2	0.27	0.05	3.20E-02	6400	5	1.24E-02	8.10E-04	5.00E+00	1.00E+01	8.00E+01	5.50E+01	1.10E+02	8.80E+02
7	PCBS	7.1	-19	3	7.25	7.67	3.47E+01	6700	5	1.29E+01	7.40E-01	3.85E+02	7.70E+02	6.16E+03	9.00E+02	1.80E+03	1.44E+04
8	Di(n-octyl) phthalate	8.1	10	2	8.02	7.80	1.17E-01	5600	5	5.09E-02	4.67E-03	2.69E+01	5.38E+01	4.30E+02	3.36E+02	6.72E+02	5.38E+03
9	Benzene, hexabromo-	6.07	10	2	5.99	5.77	2.85E+00	5300	5	1.30E+00	1.36E-01	2.24E+04	4.48E+04	3.59E+05	1.44E+03	2.88E+03	2.30E+04
10	Cypermethrin	6.6	10	2	6.52	6.30	1.95E-05	11000	5	3.82E-06	3.51E-08	1.04E+01	2.08E+01	1.67E+02	1.20E+02	2.40E+02	1.92E+03
11	Mirex	6.9	10	2	6.82	6.60	1.30E-01	11000	5	2.55E-02	2.34E-04	1.70E+02	3.40E+02	2.72E+03	1.70E+02	3.40E+02	2.72E+03
12	Trifluralin	5.34	10	2	5.26	5.04	2.67E+00	11000	5	5.25E-01	4.82E-03	1.70E+02	3.40E+02	2.72E+03	1.70E+03	3.40E+03	2.72E+04
13	Dicofol	5.02	10	2	4.94	4.72	5.67E-05	4000	5	3.14E-05	5.70E-06	7.01E+01	1.40E+02	1.12E+03	8.99E+02	1.80E+03	1.44E+04
14	p-Dichlorobenzene	3.4	-17.1	4	3.53	3.91	2.97E+02	2700	5	1.99E+02	6.30E+01	5.50E+02	1.10E+03	8.80E+03	1.70E+03	3.40E+03	2.72E+04
15	Aldrin	3.01	10	2	2.93	2.71	1.09E+01	11000	5	2.14E+00	1.96E-02	5.00E+00	1.00E+01	8.00E+01	1.70E+04	3.40E+04	2.72E+05
16	1,1,2,2-Tetrachloroethane	2.39	10	2	2.31	2.09	2.57E+01	5000	5	1.23E+01	1.46E+00	1.70E+04	3.40E+04	2.72E+05	1.70E+03	3.40E+03	2.72E+04
17	Captan	2.3	10	2	2.22	2.00	7.29E-01	3100	5	4.60E-01	1.23E-01	1.70E+01	3.40E+01	2.72E+02	1.70E+01	3.40E+01	2.72E+02
18	Pronamide	3.43	10	2	3.35	3.13	5.44E-01	11000	5	1.07E-01	9.80E-04	1.37E+03	2.75E+03	2.20E+04	9.79E+02	1.96E+03	1.57E+04
19	Anthracene	4.54	-12	3	4.63	4.90	4.28E+00	4000	5	2.37E+00	4.30E-01	5.50E+01	1.10E+02	8.80E+02	5.50E+02	1.10E+03	8.80E+03
20	Lindane	3.7	-14	3	3.81	4.12	3.42E-01	5500	5	1.51E-01	1.45E-02	1.70E+02	3.40E+02	2.72E+03	1.70E+04	3.40E+04	2.72E+05
21	Dimethyl phthalate	2.12	10	2	2.04	1.82	1.74E-01	5700	5	7.47E-02	6.57E-03	1.70E+02	3.40E+02	2.72E+03	1.70E+02	3.40E+02	2.72E+03
22	Methanol	-0.77	18	3	-0.91	-1.31	4.50E-01	5600	6	1.96E-01	1.80E-02	1.70E+02	3.40E+02	2.72E+03	5.50E+01	1.10E+02	8.80E+02
23	1,2-Dichloroethane	1.48	3.3	4	1.45	1.38	1.17E+02	3900	5	6.57E+01	1.24E+01	1.70E+03	3.40E+03	2.72E+04	1.70E+03	3.40E+03	2.72E+04
24	Ethyl acetate	0.73	10	2	0.65	0.43	1.40E+01	5700	6	6.01E+00	5.29E-01	5.50E+01	1.10E+02	8.80E+02	5.50E+01	1.10E+02	8.80E+02
25	N-Nitrosodiethylamine	0.48	10	2	0.40	0.18	1.75E-01	10000	5	3.99E-02	5.61E-04	5.00E+00	1.00E+01	8.00E+01	1.70E+01	3.40E+01	2.72E+02
26	Thiram	1.73	10	2	1.65	1.43	8.00E-03	4000	5	4.43E-03	8.04E-04	1.70E+02	3.40E+02	2.72E+03	1.70E+02	3.40E+02	2.72E+03
27	Propoxur	1.5	10	2	1.42	1.20	4.50E-05	11000	5	8.83E-06	8.10E-08	5.00E+00	1.00E+01	8.00E+01	5.50E+02	1.10E+03	8.80E+03
28	Folpet	2.85	10	2	2.77	2.55	3.86E-04	11000	5	7.57E-05	6.94E-07	2.69E+01	5.39E+01	4.31E+02	1.38E+04	2.75E+04	2.20E+05
29	Benomyl	2.3	10	2	2.22	2.00	1.93E-09	11000	5	3.79E-10	3.48E-12	5.00E+00	1.00E+01	8.00E+01	1.70E+02	3.40E+02	2.72E+03
30	Hexachlorobutadiene	4.78	10	2	4.70	4.48	2.41E+03	4700	5	1.20E+03	1.62E+02	1.72E+04	3.44E+04	2.75E+05	1.70E+03	3.41E+03	2.73E+04
31	Hexachlorocyclopentadiene	5.04	10	2	4.96	4.74	2.20E+03	1500	5	1.76E+03	9.29E+02	4.95E+00	9.90E+00	7.92E+01	8.65E+01	1.73E+02	1.38E+03
32	Heptachlor epoxide	4.98	10	2	4.90	4.68	1.50E+02	11000	5	2.94E+01	2.70E-01	3.30E+01	6.60E+01	5.28E+02	7.02E+03	1.40E+04	1.12E+05
33	Hexachlorobenzene	5.5	-24.4	4	5.69	6.23	7.82E+01	5800	5	3.31E+01	2.79E+00	1.70E+04	3.40E+04	2.72E+05	5.50E+04	1.10E+05	8.80E+05
34	Heptachlor	5.27	10	2	5.19	4.97	2.17E+01	11000	5	4.26E+00	3.91E-02	5.50E+01	1.10E+02	8.80E+02	5.50E+02	1.10E+03	8.80E+03
35	2,3,7,8-TCDD	6.8	10	2	6.72	6.50	2.47E+00	11000	5	4.86E-01	4.45E-03	1.70E+02	3.40E+02	2.72E+03	5.50E+02	1.10E+03	8.80E+03

5.2.4.4 Development of the summer and winter USEtox models

Two models for the summer and winter seasons were created based on the USEtox consensus multimedia model and included environmental data at the global scale. The average world global temperature was found to be 15.6°C for summer (National oceanic and atmospheric administration, 2008) and 12.1°C for winter (National oceanic and atmospheric administration, 2010). As for precipitation data, maps taken from the Global Precipitation and Climatology Center indicated that, even though continental precipitation data could change seasonally, the average global precipitation did not vary significantly (Global Precipitation and Climatology Center, 2011). Therefore, the precipitation data was assumed to be the same as the annual one, i.e. 1000 mm/yr. In addition to the K_{OW} , Henry's constant and half-lives in air and water, the vapor pressure was also calculated for these specific summer and winter temperatures. The latter was determined by an integration of the Van't Hoff equation, using the available USEtox data at 25°C and the heat of vaporization taken from the National Institute of Standards and Technology (2008). The list of chemicals considered and their physico-chemical properties for the global summer and winter temperatures can be found in supporting information.

The USEtox consensus model assumes a global annual temperature of 12°C but uses physico-chemical properties for a temperature of 25°C. Therefore, a 25°C model was created, assuming a temperature of 25°C with physico-chemical properties calculated at that temperature, to ensure consistency.

5.2.4.5 Calculation of summer and winter iFs

Once the fate and exposure parameters were calculated for the summer and winter seasons, two versions of both the IMPACT 2002 and USEtox models were created for these seasons. Summer and winter iFs were then determined for the set of organic chemicals considered and for air and water emission scenarios, respectively. iFs were also determined for the same set of chemicals but using the default temperature of 25°C for IMPACT 2002 and USEtox.

5.2.4.6 Sensitivity analyses

Sensitivity analyses were performed on the IMPACT 2002 summer and winter models to test a few key assumptions. First, the excess enthalpy in octanol was assumed to be -10 kJ/mole for the chemicals for which only data on the excess enthalpy in water were available, instead of + 10

kJ/mole. This is a justified approach since for most organic chemicals, the value of the excess enthalpy in octanol is (+) or (-) 10 kJ/mole (Schwarzenbach et al., 2002). Second, the excess enthalpy in water was assumed to be + 25 kJ/mole for the chemicals for which no data was available, instead of zero. This choice is justified by the fact that for some organic chemicals, such as lindane, this value was found to be equal to 24 (Schwarzenbach et al., 2002). Third, the degradation rate constants were assumed to increase by a factor of 1.25 and 4 for every 10°C increase in temperature, instead of doubling every 10°C. These factors were chosen to be higher than 1 since the rate constant increases with temperature. They were selected to see if the difference between the summer and winter rate constants would change significantly compared to the assumed factor of 2.

5.2.5 Results and discussion

5.2.5.1 Seasonal variability of iFs within the Canadian IMPACT 2002 model

Summer and winter iFs were developed for the set of organic chemicals considered and for air and water emissions. Figure 1 represents the plots of these seasonal iFs versus the iFs calculated at a temperature of 25°C.

For air emissions, iFs varied between $3.1 \cdot 10^{-8}$ to $1.5 \cdot 10^{-3}$. For the summer, winter and 25°C models, the lowest iFs were obtained for 1,3-butadiene and hexachlorocyclopentadiene, while the highest iFs were obtained for hexabromobenzene and hexachlorobenzene. As indicated in Figure 5.1a) and for most of the chemicals considered, summer iFs were similar to iFs calculated at 25°C, while winter iFs were up to one or two orders of magnitude higher. The highest difference between winter and summer iFs was noted for emissions of chemicals such as benomyl and acephate. These chemicals are ingestion dominant and have a low persistence in the air compartment. As it can be observed in Table 1, the K_{OW} was somewhat poorly dependent on the temperature, confirming the findings by Schwarzenbach and colleagues (2002). However, as the temperature decreases during the winter, the rate of degradation of these chemicals decreases and hence their half-life in air increases, increasing their persistence in these environmental compartments and thus their iF. A smaller difference was observed for chemicals such as hexachlorobutadiene and carbon tetrachloride. The dominant exposure pathway for these substances is inhalation. Their iFs is controlled by the air-water partition coefficient, hence the

Henry's constant, as well as the half-life in air. As it can be seen from Table 1, the Henry's constant diminishes with decreasing temperature, while the half-life in air increases.

For water emissions, iFs varied between $1.7 \cdot 10^{-9}$ to $1.4 \cdot 10^{-04}$. The lowest iFs were obtained for N-nitrosodiethylamine and captan, while the highest iFs were obtained for carbon tetrachloride and hexachlorobenzene. Figure 5.1b) indicates that, for most cases, the summer and winter iFs were similar to each other and to the iFs calculated at 25°C. There were, however, few cases where differences up to one order of magnitude were observed between winter iFs and iFs calculated at 25°C. For instance, this was the case for 1,3-butadiene. Both ingestion and inhalation play a role in the total iF for this chemical. When the temperature decreases, the half-life of 1,3-butadiene in air and water increases. This increase in environmental persistence causes higher iFs via both exposure pathways. For other chemicals, such as carbon tetrachloride, the iF for the winter season was lower than the one calculated at 25°C. The dominant exposure pathway for carbon tetrachloride is inhalation. As it can be seen from Table 1, the Henry's constant for this chemical for the winter season is one order of magnitude lower than the one at 25°C. Therefore, when emitted to water during the winter, this chemical tends to reduce its partition into air and hence to lower the iF via inhalation.

Results obtained indicate that the ranking among chemicals remained the same for air and water Canadian emission scenarios (see Figure 5.1). Because the ranking was the same, the difference observed is not relevant in a LCA context. However, the difference is expected to be significant when comparing the magnitude of toxic impacts versus other impact categories contributing to human health damages (e.g. respiratory effects).

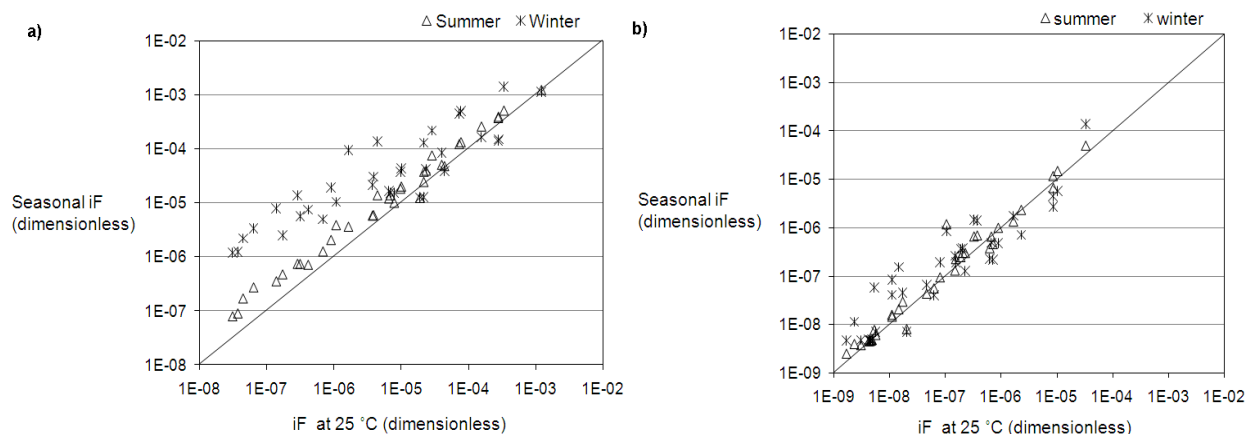


Figure 5.1 Summer and winter iFs in comparison with iFs calculated at 25°C for emissions into a) air and b) water (IMPACT 2002 model).

5.2.5.2 Seasonal variability of iFs within the USEtox model for the global context

Intake fractions were developed with the USEtox model for the summer and winter global conditions. Figure 5.2 compares summer and winter iFs with each other and with iFs calculated at 25°C. In general, this comparison showed for air and water emissions that the difference between seasonal iFs and the iFs calculated at 25°C was lower than for Canada. This can be explained by the relatively low variation in the seasonal temperature and precipitation rate at the global level. Similarly as per the Canadian condition, the ranking is maintained, implying that seasonal differentiation is not relevant in a comparative context.

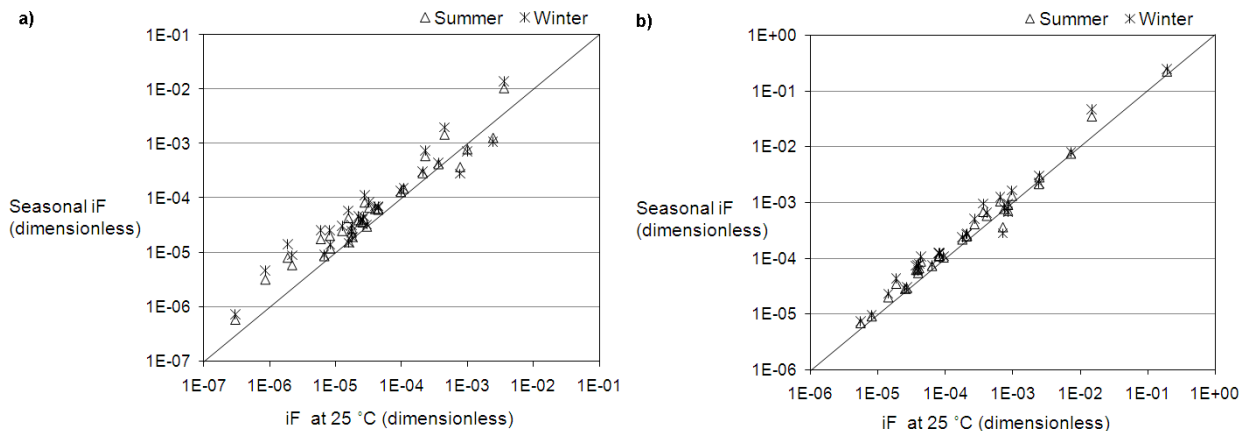


Figure 5.2 Summer and winter iFs in comparison with iFs calculated at 25°C for emissions into a) air and b) water (USEtox model).

5.2.5.3 Sensitivity analyses

The results of the sensitivity analyses are presented in Tableau 5.2 for air emissions. Results for water emissions can be found in supporting information. Regarding the K_{OW} calculation, results indicated for the first two sensitivity analyses S1 and S2 (refer to Table 2) that the ratio of summer to 25°C iFs did not change significantly. Furthermore, even though the ratio of the winter to 25°C iFs did vary slightly, it remained in the same order of magnitude as the base scenario. These findings can be explained by the somewhat weak dependence of the K_{OW} on the temperature change. Furthermore, the ranking of the chemicals was, in general, maintained with the sensitivity analyses performed.

Sensitivity analyses S3 and S4 were performed to test the assumption that the rate constant doubles with every 10 °C increase in temperature. Results, presented in Tableau 5.2, showed that the ranking of the chemicals also remained similar when the sensitivity analyses were performed on the output results. They indicated for the changes made that winter and summer iFs were still, in general, higher than the iFs calculated at 25°C, even for a change by a factor of 1.25 in the rate constant for every 10°C increase. As this factor increased (e.g. 4), the ratio of the winter iFs to iFs calculated at 25°C became higher (up to 2 orders of magnitude could be observed between winter iFs and iFs calculated at 25°C). These results indicated that the factor assumed did play a important role in the results obtained. Future research could, therefore, focus on better evaluating the dependence of the rate constant on the temperature for the chemicals of concern. This could be done, for instance, by gathering more data on the rate constant as a function of temperature and, hence, by an evaluation of the Arrhenius constants.

Tableau 5.2 Summer and winter iFs compared to iFs calculated at 25°C for different sensitivity analyses scenarios S1 to S4 (air emissions). #: Chemical number (refer to Tableau 5.1); Base: base case scenario; S1: Excess enthalpy in octanol of -10 kJ/mole; S2: Excess enthalpy in water of +25 kJ/mole; S3: rate constant increase factor of 1.25 for each 10°C increase in temperature; S4: rate constant increase factor of 4 for each 10°C increase in temperature.

Summer iFs/ iFs at 25°C						Winter iFs/ iFs at 25°C													
#	Base	#	S1	#	S2	#	S3	#	S4	#	Base	#	S1	#	S2	#	S3	#	S4
16	6.5E-01	16	6.5E-01	16	6.2E-01	16	6.3E-01	16	6.6E-01	30	5.1E-01	2	5.5E-01	16	4.7E-01	23	4.4E-01	30	5.2E-01
9	1.0E+00	12	1.1E+00	12	1.1E+00	23	9.1E-01	9	1.0E+00	2	5.5E-01	23	6.0E-01	2	5.5E-01	30	4.6E-01	2	5.6E-01
12	1.1E+00	9	1.1E+00	23	1.1E+00	9	1.0E+00	12	1.2E+00	23	6.0E-01	16	6.7E-01	23	6.0E-01	2	4.7E-01	23	6.5E-01
23	1.1E+00	23	1.1E+00	9	1.1E+00	12	1.0E+00	23	1.4E+00	16	6.7E-01	30	7.9E-01	30	9.4E-01	16	6.3E-01	16	6.7E-01
11	1.3E+00	13	1.3E+00	13	1.3E+00	30	1.0E+00	33	1.6E+00	12	9.0E-01	7	8.6E-01	7	1.1E+00	12	7.9E-01	12	9.3E-01
13	1.3E+00	30	1.4E+00	30	1.4E+00	35	1.0E+00	11	1.6E+00	9	9.5E-01	9	1.0E+00	9	1.1E+00	9	9.4E-01	9	9.5E-01
30	1.3E+00	2	1.4E+00	2	1.4E+00	2	1.0E+00	13	1.6E+00	7	1.1E+00	12	1.2E+00	12	1.3E+00	7	9.4E-01	7	1.1E+00
2	1.4E+00	11	1.5E+00	8	1.5E+00	13	1.1E+00	7	1.7E+00	20	1.8E+00	20	1.8E+00	20	1.8E+00	11	1.1E+00	20	1.9E+00
28	1.5E+00	8	1.5E+00	28	1.5E+00	11	1.1E+00	20	1.8E+00	13	2.0E+00	19	2.6E+00	11	2.4E+00	27	1.3E+00	13	2.4E+00
33	1.5E+00	28	1.5E+00	33	1.5E+00	29	1.1E+00	30	1.8E+00	11	2.1E+00	34	2.8E+00	19	2.5E+00	13	1.3E+00	34	2.5E+00
8	1.5E+00	33	1.5E+00	11	1.6E+00	8	1.1E+00	2	2.0E+00	34	2.3E+00	8	2.9E+00	8	2.7E+00	35	1.3E+00	19	2.6E+00
7	1.7E+00	7	1.6E+00	27	1.7E+00	10	1.1E+00	28	2.1E+00	19	2.5E+00	13	3.0E+00	34	3.2E+00	20	1.7E+00	11	4.1E+00
35	1.7E+00	27	1.7E+00	7	1.7E+00	5	1.1E+00	8	2.3E+00	14	3.9E+00	11	3.0E+00	13	3.5E+00	28	1.8E+00	33	4.3E+00
20	1.7E+00	4	1.7E+00	20	1.7E+00	24	1.2E+00	19	2.3E+00	33	4.3E+00	14	3.9E+00	26	3.6E+00	1	1.8E+00	14	4.7E+00
27	1.7E+00	26	1.7E+00	4	1.7E+00	4	1.2E+00	34	2.5E+00	1	4.4E+00	26	4.1E+00	28	3.7E+00	34	1.8E+00	1	5.8E+00
4	1.7E+00	20	1.8E+00	26	1.7E+00	28	1.2E+00	18	2.7E+00	8	5.8E+00	33	4.3E+00	14	3.9E+00	14	1.9E+00	18	7.7E+00
26	1.7E+00	24	1.8E+00	24	1.8E+00	14	1.2E+00	27	2.7E+00	26	6.0E+00	28	4.4E+00	33	4.3E+00	26	2.0E+00	8	9.4E+00
24	1.8E+00	35	1.8E+00	19	1.8E+00	27	1.2E+00	26	2.8E+00	35	6.3E+00	1	4.4E+00	1	4.4E+00	24	2.0E+00	32	1.1E+01
19	1.8E+00	14	1.9E+00	14	1.9E+00	1	1.2E+00	4	2.9E+00	4	6.6E+00	4	6.5E+00	4	6.5E+00	4	2.0E+00	4	1.1E+01
14	1.9E+00	19	2.0E+00	35	1.9E+00	26	1.2E+00	24	3.1E+00	24	7.3E+00	24	7.4E+00	24	7.4E+00	8	2.0E+00	26	1.3E+01
1	2.0E+00	1	2.0E+00	1	2.0E+00	31	1.3E+00	14	3.3E+00	18	7.7E+00	18	7.7E+00	18	8.1E+00	19	2.1E+00	28	1.5E+01
34	2.0E+00	34	2.1E+00	34	2.1E+00	3	1.3E+00	35	3.3E+00	28	8.0E+00	35	1.0E+01	35	9.5E+00	10	2.3E+00	35	1.7E+01
22	2.2E+00	22	2.2E+00	22	2.2E+00	17	1.4E+00	22	3.8E+00	32	9.8E+00	32	1.1E+01	32	1.2E+01	31	3.1E+00	24	3.3E+01
10	2.2E+00	17	2.3E+00	29	2.5E+00	19	1.5E+00	1	3.8E+00	6	1.5E+01	6	1.5E+01	6	1.4E+01	3	3.3E+00	17	6.1E+01
17	2.3E+00	31	2.5E+00	3	2.5E+00	22	1.5E+00	17	4.4E+00	17	1.8E+01	17	1.8E+01	21	1.6E+01	29	3.4E+00	21	6.6E+01
31	2.4E+00	29	2.5E+00	31	2.5E+00	33	1.5E+00	6	4.6E+00	27	1.8E+01	27	1.9E+01	17	1.7E+01	5	3.4E+00	10	8.4E+01
3	2.5E+00	3	2.5E+00	5	2.5E+00	20	1.5E+00	21	4.9E+00	10	2.2E+01	21	3.1E+01	27	2.0E+01	33	4.3E+00	15	1.1E+02
29	2.5E+00	5	2.5E+00	6	2.7E+00	7	1.6E+00	31	5.9E+00	21	3.1E+01	31	3.6E+01	31	3.8E+01	17	4.4E+00	6	1.5E+02
5	2.5E+00	18	2.6E+00	17	2.7E+00	34	1.6E+00	10	6.0E+00	31	3.3E+01	3	3.8E+01	3	3.8E+01	6	4.6E+00	22	1.6E+02
18	2.6E+00	10	2.7E+00	10	2.9E+00	6	1.8E+00	32	6.2E+00	3	3.8E+01	15	4.2E+01	15	4.1E+01	32	7.1E+00	27	2.9E+02
6	2.7E+00	6	2.7E+00	21	3.4E+00	15	2.2E+00	3	6.4E+00	5	4.8E+01	5	4.8E+01	29	4.8E+01	18	7.5E+00	31	4.3E+02
21	3.1E+00	21	3.1E+00	18	3.5E+00	21	2.2E+00	5	7.7E+00	15	4.9E+01	29	5.1E+01	5	4.8E+01	21	9.2E+00	25	6.2E+02
32	3.6E+00	32	4.2E+00	25	4.3E+00	32	2.3E+00	15	7.9E+00	25	5.3E+01	25	5.3E+01	25	5.2E+01	25	1.2E+01	29	6.7E+02
15	3.7E+00	25	4.3E+00	32	4.3E+00	18	2.6E+00	29	7.9E+00	29	5.7E+01	10	5.8E+01	22	5.8E+01	22	1.2E+01	3	7.2E+02
25	4.2E+00	15	4.3E+00	15	4.4E+00	25	2.6E+00	25	8.4E+00	22	5.8E+01	22	5.8E+01	10	7.7E+01	15	1.3E+01	5	7.2E+02

5.2.5.4 Outlook

This research focused on the application of a scenario analysis based on the variation of fate and exposure parameters with summer and winter seasons, for the LCA context. The seasonal variability calculated was up to one or two orders of magnitude for some chemicals when emitted to air. However, the models used to calculate the seasonal iFs were based on the steady-state assumption. Therefore, by using a dynamic model, a lesser difference could be obtained, especially in the case of pollutants that are persistent through the seasons. Also, the influence of ice and snow on the fate of the contaminants was neglected, although the average temperature during the Canadian winter reaches below the freezing point. Future research could therefore

focus on the inclusion of the influence of snow in the models that were used, to verify if similar winter iFs would be obtained. This could be done by incorporating existing snow algorithms into the models used for iF calculation (Wania, 1997; Daly and Wania, 2004; Roth et al., 2004).

5.2.6 Conclusion

This paper addressed the relevance of seasonal differentiation when assessing human health iFs in the context of LCA. It showed that, for some chemical emissions, using a multimedia model with the temperature of 25°C could underestimate the iFs up to one to two orders of magnitude in regions such as Canada where extreme temperature changes are observed between the winter and summer conditions. Despite this difference, the seasonal variability is not relevant within a comparative context, because the ranking between chemicals was maintained. However, this difference is expected to be significant when comparing the relevance of toxic impacts with other human health oriented impact categories such as respiratory effects, photochemical oxidation etc. Finally, compared to the findings of other research work on spatial variability (for instance the work of Manneh and colleagues (2010)), it can be concluded that the latter was in general more important compared to seasonal variability.

5.2.7 Acknowledgment

The authors thank Mr. Robert Whitewood from Environment Canada for providing data on summer and winter temperatures and precipitations. The CIRAIG thanks the following industrial partners for their financial contributions: ArcelorMittal, Bell Canada, Cascades, Eco Entreprises Québec, RECYC-QUÉBEC, Groupe EDF, Gaz de France, Hydro-Québec, Johnson & Johnson, Mouvement des caisses Desjardins, Rio Tinto Alcan, RONA, SAQ, Total and Veolia Environment.

5.2.8 References

- Bennett, D., Margni, M., McKone, T., Jolliet, O., 2002. Intake Fraction for Multimedia Pollutants: A Tool for Life Cycle Analysis and Comparative Risk Assessment. *Risk Analysis* 22, 905-918.
- Bennett, D., McKone, T., Evans, J., Nazaroff, W., Margni, M., Jolliet, O., Smith, K., 2002b. Defining Intake Fraction. *Environmental Science & Technology* 36, 207A-211A.

Daly, G.L., Wania, F., 2004. Simulating the influence of snow on the fate of organic compounds. *Environmental Science and Technology* 38, 4176-4186.

Environnement Canada, 2010. Conditions climatiques et météorologie historique. <http://www.ec.gc.ca/meteo-weather/default.asp?lang=Fr&n=17A7AAB9-1>.

Exposure and Risk Assessment Group, 2003. CalTOX. <http://eetd.lbl.gov/ie/ERA/>.

Global Precipitation and Climatology Center, 2011. GPCC Visualizer. <http://www.dwd.de>.

Hauschild, M.Z., 2005. Assessing environmental impacts in a life-cycle perspective. *Environmental Science & Technology* 39, 81A-88A.

Hauschild, M.Z., Huijbregts, M., Jolliet, O., MacLeod, M., Margni, M., Meent van de, D., Rosenbaum, R., McKone, T., 2008. Building a model based on scientific consensus for life cycle impact assessment of chemicals: The search for harmony and parsimony. *Environmental Science & Technology* 42, 7032-7037.

Hertwich, E., Pennington, D., Bare, J., 2002. Introduction. In: Udo de Haes, H.A. (Ed.). *Life-Cycle Impact Assessment: Striving towards Best Practice*. Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Brussels, pp. 1-9.

Huijbregts, M., 1998a. Application of Uncertainty and Variability in LCA Part I: A General Framework for the Analysis of Uncertainty and Variability in Life Cycle Assessment. *International Journal of LCA* 3, 273-280.

Huijbregts, M., 1998b. Application of Uncertainty and Variability in LCA Part II: Dealing with Parameter Uncertainty and Uncertainty due to Choices in Life Cycle Assessment. *International Journal of LCA* 3, 343-351.

Levasseur, A., Lesage, P., Margni, M., Deschênes, L., Samson, R., 2010. Considering time in LCA: Dynamic LCA and its application to global warming impact assessments. *Environmental Science & Technology* 44, 3169-3174.

Manneh, R., Margni, M., Deschênes, L., 2010. Spatial variability of intake fractions for Canadian emission scenarios: A comparison between three resolution scales. *Environmental Science & Technology* 44, 4217-4224.

Margni, M., 2003. Source to intake modeling in life cycle impact assessment. Science et Ingénierie de l'Environnement D.Sc. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suisse.

Margni, M., Pennington, D., Birkved, M., Larsen, H.F., Hauschild, M.Z., 2002. Test set of organic chemicals for LCIA characterisation method comparison. OMNITOX project report.

National oceanic and atmospheric administration, 2008. NOAA: Global summer temperature was ninth warmest. http://www.noaanews.noaa.gov/stories2008/20080916_summertemp.html.

National oceanic and atmospheric administration, 2010. State of the climate-Global analysis. <http://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/2010/2>.

Okochi, H., Sugimoto, D., Igawa, M., 2004. The enhanced dissolution of some chlorinated hydrocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in rainwater collected in Yokohama, Japan. Atmospheric Environment 38, 4403-4414.

Pennington, D., Margni, M., Ammann, C., Joliet, O., 2005. Multimedia Fate and Human Intake Modeling : Spatial versus Nonspatial Insights for Chemical Emissions in Western Europe. Environmental Science & Technology 39, 1119-1128.

Ebbing, D., Gammon, S., 2009. General Chemistry, Houghton-Mifflin, Boston.

Potting, J., Hauschild, M.Z., 2005. Background for spatial differentiation in life cycle impact assessment-the EDIP 2003 methodology. http://www2.mst.dk/common/Udgivramme/Frame.asp?http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2005/87-7614-581-6/html/kap02_eng.htm.

Potting, J., Hauschild, M.Z., 2006. Spatial differentiation in life cycle impact assessment - A decade of method development to increase the environmental realism of LCIA. International Journal of LCA 11, 11-13.

Potting, J., Schöpp, W., Blok, K., Hauschild, M.Z., 1998. Site-dependent life cycle impact assessment of acidification. Journal of Industrial Ecology 2, 63-87.

Ressources Naturelles du Canada, 2007. L'Atlas du Canada: Températures minimales et maximales quotidiennes moyennes. <http://atlas.nrcan.gc.ca/site/francais/maps/environment/climate/temperature>.

- Rosenbaum, R., Bachmann, T., Hauschild, M.Z., Huijbregts, M., Jolliet, O., Juraske, R., Kohler, A., Larsen, H.F., MacLeod, M., Margni, M., McKone, T., Payet, J., Schuhmacher, M., van de Meent, D., 2008. USEtox-The UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterization factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in Life Cycle Impact Assessment. *International Journal of LCA* 13, 532-546.
- Roth, C., Goss, K., Schwarzenbach, R., 2004. Sorption of diverse organic vapors to snow. *Environmental Science and Technology* 38, 4078-4084.
- Saad, H.R., 2011. Assessment of land use impacts on soil ecological functions: development of spatially differentiated characterization factors within a Canadian context. . *International Journal of LCA* 16, 198-211.
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D., 2002. *Environmental organic chemistry*, Wiley-Interscience, Hoboken.
- Sleeswijk, A., 2006. GLOBOX - A Spatially Differentiated Multimedia Fate and Exposure Model. *Environmental Science and Pollution Research* 13.
- Wania, F., 1997. Modelling the fate of non-polar organic chemicals in an ageing snow pack. *Chemosphere* 35, 2345-2363.

CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

La fraction prise (iF) est un indicateur couramment utilisé pour l'évaluation du facteur de caractérisation et de l'impact potentiel qui s'ensuit sur la santé humaine. Elle est souvent prédite par les modèles multimédia de devenir et à multiples voies d'exposition faisant intervenir un nombre important de propriétés physico-chimiques et de paramètres environnementaux. Cependant, il convient de signaler que les paramètres intrants s'avèrent parfois incertains, vu leurs variabilités naturelles spatiale et saisonnière d'une part et les erreurs possibles dans leurs mesures d'autre part, induisant une incertitude dans la valeur de la fraction prise calculée en conséquence.

Cette thèse a permis de développer une approche permettant d'évaluer l'incertitude de la fraction prise causée par les paramètres intrants dans un modèle multimédia de devenir et d'exposition et, de la sorte, de répondre à des questions restées encore inconnues.

Ainsi, les aspects innovateurs du sujet de recherche sont-ils l'étude et l'analyse de la :

- variabilité spatiale de la fraction prise pour 3 résolutions géographiques;
- variabilité saisonnière de la fraction prise pour 2 saisons;
- contribution des paramètres de devenir et d'exposition à l'incertitude de la fraction prise selon le contaminant émis dans l'environnement et le compartiment d'émission.

La variabilité spatiale et saisonnière des paramètres environnementaux (démographiques, géographiques, hydrologiques et météorologiques) implique une variabilité de l'iF selon le lieu et la saison d'émission. Bien que des études ont été réalisées afin de déterminer la variation du facteur de devenir, de la fraction prise ou du facteur de caractérisation selon la localisation de l'émission (MacLeod, M., et al., 2001; MacLeod, M., et al., 2004; Pennington et al., 2005; Rochat et al., 2006; Humbert et al., 2009), le choix de la résolution spatiale à adopter reste toujours indéterminé. D'une manière générale, la différenciation saisonnière des paramètres de devenir et d'exposition et donc de l'iF est négligée en ACV. La revue de littérature a bel et bien indiqué le manque de recherche quant à la détermination de la variabilité saisonnière de la fraction prise. Par contre, les propriétés physico-chimiques des contaminants peuvent être sensibles à la température à laquelle l'émission est faite. À noter cependant que la température

moyenne annuelle utilisée dans les modèles multimédia est de 25°C environ, ne concordant souvent pas avec la température ambiante réelle.

Le 1^{er} et le 3^e manuscrits relatent la variabilité naturelle de la fraction prise. D'une part, le 1^{er} manuscrit évalue la variabilité spatiale de la fraction prise selon le lieu d'émission et ce, pour 3 échelles de résolutions; d'autre part, le 3^e manuscrit évalue la variabilité saisonnière de la fraction prise selon 2 saisons d'émission.

Le 1^{er} manuscrit a pu montrer que les fractions prises les plus élevées étaient observées pour des émissions dans des régions canadiennes à haute production agricole et animale (Figure 3.2), confirmant les résultats de Rochat et al. (2006) obtenus pour des émissions dans les continents. En fait, il y a été montré que la différenciation spatiale était nécessaire pour des émissions de certains contaminants dans l'eau, comme par exemple le benomyl ou l'acéphate (Figure 3.3). En effet, une variabilité spatiale jusqu'à 10 ordres de magnitude a été observée lorsque le modèle basé sur la résolution spatiale des sous-bassins était utilisé.

De plus, la comparaison des fractions prises spatialisées à l'échelle des sous-bassins à celles non spatialisées a indiqué qu'un modèle non spatialisé pouvait sous-estimer la fraction prise jusqu'à 3 ordres de magnitude (Figure 3.6). Cette déduction était en accord avec les résultats obtenus pour des émissions européennes (Pennington et al., 2005). Ces résultats ont été obtenus en supposant une émission d'un kilogramme de polluant répartie proportionnellement à la densité de la population. Ainsi, le degré d'activité industrielle le plus élevé a-t-il été attribué aux régions les plus peuplées, faute d'avoir des données sur la localisation de l'émission.

Les résultats du 1^{er} manuscrit ont indiqué, en outre, une variabilité spatiale jusqu'à 4 ordres de magnitude pour des émissions dans l'air de substances dont la voie dominante d'exposition était l'ingestion. Cependant, les résultats qui ont été présentés au sein de ce 1^{er} manuscrit ont indiqué que la différenciation spatiale n'était pas nécessaire pour des émissions dans l'air de contaminants persistants dans ce compartiment environnemental, tel le tétrachlorure de carbone ou encore le tétrachloroéthylène (Figure 3.4).

En comparant les 3 résolutions spatiales considérées (écozones, provinces/territoires et sous-bassins versants), le 1^{er} manuscrit a indiqué que la différenciation spatiale, basée sur les résolutions spatiales des écozones et des provinces/territoires, n'était pas appropriée pour la catégorie d'impact « toxicité humaine ». Ces résolutions ne permettent pas de différenciation

appropriée au niveau des paramètres de devenir et d'exposition et ne sont pas efficaces, non plus, pour l'évaluation du transport des contaminants dans l'eau.

Lorsque les données sont disponibles, l'utilisation d'une échelle de résolution fine comme les sous-bassins est à privilégier pour réduire l'incertitude de la fraction prise. Par contre, la régionalisation des fractions prises et, par conséquent du facteur de caractérisation, doit être combinée à une différenciation spatiale de l'inventaire du cycle de vie, pour que les résultats soient utiles en ACV. Ainsi, les futures recherches pourraient-elles se concentrer sur la différenciation spatiale de cet inventaire.

Comparés à la variabilité spatiale et pour des scénarios d'émission canadiens, les résultats présentés au 3^e manuscrit ont indiqué que la variabilité saisonnière était moins importante, bien que les fractions prises calculées pour la saison d'hiver pouvaient varier jusqu'à 1 ou 2 ordres de grandeur par rapport à celles calculées pour 25°C (Figure 5.1). La variabilité saisonnière était causée principalement par une sensibilité importante de la constante d'Henry et des temps de demi-vie à la température. Le coefficient de partition octanol-eau n'était cependant pas ou peu sensible à la température, tel qu'indiqué par Schwarzenbach (2002).

De même, l'ordre des substances étant conservé selon la température d'émission considérée (estivale, hivernale ou 25°C), les résultats ont indiqué que la différenciation saisonnière n'était pas pertinente dans un contexte comparatif comme l'ACV, sauf si l'objectif vise à comparer plusieurs catégories contribuant aux impacts sur la santé humaine entre elles (p.ex. comparaison de « toxicité humaine » versus « effets respiratoires »).

Par ailleurs, les fractions prises pour l'été et l'hiver ont été calculées pour le contexte global en utilisant le modèle consensus USEtox. Les résultats ont indiqué que la différenciation saisonnière n'était pas pertinente pour ce contexte, vu que l'écart moyen entre température estivale et hivernale pour le contexte global était moindre que pour un pays comme le Canada (Figure 5.2).

L'évaluation de la variabilité saisonnière selon 2 scénarios d'émission différents (été et hiver) a été réalisée en se basant sur les modèles IMPACT 2002 et USEtox : ces modèles utilisent l'hypothèse du régime permanent. Des résultats différents pourraient être obtenus si un modèle dynamique était utilisé, notamment pour des substances qui persistent pendant plus d'une saison. De plus, le phénomène de neige n'a pas été considéré dans cette étude. À cet effet, de futurs travaux pourraient se pencher sur l'inclusion d'un compartiment neige au sein d'un modèle

multimédia de devenir et d'exposition, en se basant sur les algorithmes développés par Wania (1997), Daly & Wania (2004) ou Roth, Goss, & Schwarzenbach (2004).

Le modèle en commun pour l'évaluation des variabilités spatiale et saisonnière est IMPACT 2002 (Pennington et al., 2005). Dans un tel modèle multimédia de devenir et à multiples voies d'exposition, plus de 100 intrants sont utilisés afin de déterminer l'iF, chaque intrant ayant sa propre incertitude. Plusieurs études se sont penchées sur l'évaluation de la contribution des intrants à l'incertitude du devenir (Hollander et al., 2009), de l'exposition (McKone & Ryan, 1989) ou de l'iF (Hertwich et al., 2000; Rosenbaum, 2006) mais aucune n'a proposé de classification propre des polluants organiques selon les paramètres qui contribuent le plus à l'incertitude de l'iF.

Le manuscrit 2 a nettement postulé que les propriétés physico-chimiques et paramètres environnementaux ne contribuaient pas de manière identique à l'incertitude de la fraction prise, selon le contaminant émis ou le compartiment d'émission (Figure 4.1). Par exemple, pour des émissions dans l'air, il a été possible de distinguer 3 groupes de contaminants. À cet effet, les paramètres les plus importants étaient la superficie du sol et le coefficient de partition octanol-eau pour le 1^{er} groupe, le taux de précipitations et les temps de demi-vie dans l'air et l'eau pour le 2^e groupe et le temps de demi-vie dans l'air pour le 3^e groupe.

De plus, les résultats ont indiqué que, généralement, les propriétés physico-chimiques des substances contribuaient plus que les paramètres environnementaux à l'incertitude de la fraction prise, confirmant les résultats obtenus par Huijbregts (1998b), Hertwich et al. (1999), MacLeod et al. (2002) et Hollander et al. (2009).

Suite aux résultats obtenus dans les 3 manuscrits, il est possible de confirmer ou infirmer l'hypothèse de recherche :

- *à l'exception des émissions dans l'air de contaminants qui sont persistants dans ce compartiment et qui sont dominés par la voie d'exposition de l'inhalation, l'hypothèse de recherche quant à l'importance de la différenciation spatiale de la fraction prise est confirmée;*

- *dans un contexte comparatif d'ACV et par rapport à la différenciation spatiale, l'hypothèse de recherche quant à l'importance de la différenciation saisonnière de la fraction prise est infirmée;*
- *l'hypothèse de recherche quant aux paramètres de devenir et d'exposition ne présentant pas la même contribution à l'incertitude de la fraction prise selon le contaminant émis dans l'environnement est confirmée.*

CONCLUSION

Ce travail de recherche porte sur l'évaluation de l'incertitude de la fraction prise laquelle prend en compte le devenir et l'exposition du contaminant. De ce qui précède, la thèse a permis de développer de nouvelles versions de modèles de devenir et d'exposition et plusieurs résultats concluants. Un résumé de ces contributions ainsi que des perspectives de développement et des recommandations est présenté au sein de ce chapitre.

Contribution

Ce travail a permis de développer :

- Trois modèles de devenir et d'exposition spatialisés incluant plus de 500 mailles d'air et spécifiques aux résolutions spatiales des écozones terrestres, des provinces/territoires et des sous-bassins versants, ainsi qu'un modèle non spatialisé spécifique au territoire canadien. Les modèles régionalisés permettent ainsi le calcul de fractions prises spatialisées pour des scénarios d'émission canadiens (manuscrit 1).
- Une approche conceptuelle permettant de déterminer les paramètres de devenir et d'exposition qui contribuent le plus à l'incertitude de la fraction prise selon le contaminant organique émis dans l'environnement (manuscrit 2).
- Quatre modèles de devenir et d'exposition non spatialisés incorporant des propriétés physico-chimiques et des paramètres de devenir et d'exposition estivaux et hivernaux (2 modèles pour le contexte canadien et 2 pour le contexte global) (manuscrit 3).
- Un modèle de devenir et d'exposition spatialisé et spécifique au contexte Nord-Américain, incorporant plus de 500 sous-bassins versants et 900 mailles d'air (manuscrit 4, présenté en Annexe).

Les résultats ci-après ont été obtenus suite aux développements théoriques :

- La différenciation spatiale des fractions prises, basée sur la résolution spatiale des sous-bassins versants, est nécessaire pour des émissions de certains polluants dans l'eau.
- Pour des émissions dans l'air de polluants persistants dans ce compartiment environnemental et dominés par la voie d'exposition de l'inhalation, un modèle non

spatialisé ou encore basé sur l'échelle des écozones ou provinces/territoires peut être utilisé pour évaluer la fraction prise.

- Les émissions de polluants dans des régions à haute production agricole et animale causent les fractions prises globales les plus élevées.
- À l'exception de la superficie des sols et du taux de précipitations, la contribution des propriétés physico-chimiques des polluants à l'incertitude de la fraction prise est bien plus importante que celle des paramètres environnementaux.
- Les propriétés physico-chimiques contribuant le plus à l'incertitude de la fraction prise sont :
 - le coefficient de partition octanol-eau;
 - la constante d'Henry;
 - les temps de demi-vie dans l'air et dans l'eau.
- La contribution des paramètres de devenir et d'exposition (propriétés physico-chimiques et paramètres géographiques, hydrologiques, météorologiques et démographiques) à l'incertitude de la fraction prise diffère selon le contaminant émis dans l'environnement.
- Comparé à la constante d'Henry et aux temps de demi-vie dans l'air et dans l'eau, le coefficient de partition octanol-eau est peu sensible à la variation de la température.
- Pour des scénarios d'émission canadiens, une variation jusqu'à un ou deux ordres de magnitude peut être observée entre les fractions prises estivales et hivernales.
- Pour des scénarios d'émission dans un contexte global, les fractions prises estivales et hivernales sont similaires.

Recommandations et perspectives

La présente thèse a permis d'approfondir les connaissances relatives notamment à l'évaluation de l'incertitude de la fraction prise. En outre, elle a permis de déceler certains manques au niveau de la littérature et d'envisager, pour y pallier, de nouvelles perspectives de recherche telles que :

- *La régionalisation ou différenciation spatiale de l'inventaire du cycle de vie.* À cet effet, il serait intéressant de pouvoir transformer l'inventaire agrégé d'émissions en un

inventaire spécifique aux localisations des émissions, notamment pour les substances à variabilité spatiale importante (p.ex. pour les émissions dans l'eau de polluants ayant un faible degré de volatilisation). De la sorte, la régionalisation de l'inventaire contribuerait à l'obtention de facteurs de caractérisation et d'impacts potentiels régionalisés. Cependant, si la localisation de l'émission n'est pas disponible, un praticien en ACV pourrait utiliser le modèle basé sur les sous-bassins versants en utilisant l'hypothèse que la production industrielle est proportionnelle à la densité de la population. Ainsi, répartir la quantité de polluant émise proportionnellement à la densité de la population dans un sous-bassin versant donné serait-elle une approche plausible. Tel que montré dans le 1^{er} manuscrit, ceci permettrait de réduire l'incertitude des fractions prises et, en conséquence, celle des facteurs de caractérisation jusqu'à 3 ordres de grandeur. Cette différenciation spatiale n'est cependant pas nécessaire pour les émissions dans l'air de polluants persistants dans ce compartiment et dominés par la voie d'exposition de l'inhalation.

- *L'augmentation du nombre de mesures des propriétés physico-chimiques et des paramètres de devenir et d'exposition.* L'augmentation précitée est particulièrement avantageuse pour l'obtention de meilleures distributions statistiques de ces paramètres supposées, le plus souvent, log-normale.
- *L'amélioration des données sur les paramètres qui se sont avérés les plus importants pour l'évaluation de la fraction prise.* À cet effet, obtenir de meilleures mesures sur le coefficient de partition octanol-eau, la constante d'Henry et les temps de demi-vie contribuerait à la réduction de l'incertitude de la fraction prise.
- *La mesure de la constante de dégradation en fonction de la température.* À noter que le taux de dégradation double, par hypothèse, avec chaque augmentation de 10 °C en général. Vu l'importance de ce paramètre et sa variation de manière significative avec la température, il serait intéressant d'obtenir des données quant à sa variation avec la température. À titre d'exemple, l'on pourrait obtenir les paramètres qui gouvernent l'équation d'Arrhenius pour les divers contaminants afin de prédire la variation de la constante de dégradation en fonction de la température.
- *L'utilisation d'une valeur de température annuelle moyenne réaliste et de propriétés physico-chimiques qui y sont spécifiques.* C'est le cas des pays ou régions où la

température annuelle est nettement différente du 25°C supposé dans le modèle multimédia. Cette recommandation permettrait de prendre en compte la variation du devenir des contaminants en fonction de la température ambiante et d'améliorer ainsi les fractions prises calculées.

Finalement, une perspective de développement serait la régionalisation d'autres catégories d'impacts potentiels. Par exemple, une voie d'exploration serait la régionalisation de la catégorie « écotoxicité ». L'utilisation des mêmes étapes méthodologiques suivies au sein de cette thèse pour déterminer la variabilité spatiale de la fraction prise est possible mais, pour l'écotoxicité, la variation des facteurs de devenir et d'effet serait étudiée et les résolutions spatiales des écozones, écorégions et écodistricts seraient comparées. De ce fait, démontrer si la différenciation spatiale est nécessaire pour l'écotoxicité devient envisageable.

BIBLIOGRAPHIE

- Arnot, J., Mackay, D., & Webster, E. (2006). Screening Level Risk Assessment Model for Chemical Fate and Effects in the Environment. *Environmental Science & Technology*, 40, 7.
- Bachmann, T.M. (2006). *Hazardous substances and human health: Exposure, impact and external cost assessment at the European scale*. Amsterdam: Elsevier.
- Bahadur, N. P., Shiu, W., Boocock, D., & Mackay, D. (1997). Temperature dependence of octanol-water partition coefficient for selected chlorobenzenes. *Journal of Chemical Engineering Data*, 42, 685-688.
- Bare, J., Hofstetter, P., Pennington, D., & Udo de Haes, H. (2000). Life Cycle Impact Assessment Workshop Summary
- Midpoints versus Endpoints: The Sacrifices and Benefits. *International Journal of LCA*, 5(6), 319-326.
- Bare, J., Norris, G., Pennington, D., & McKone, T. (2003). TRACI: The tool for the reduction and assessment of chemical and other environmental impacts. *Journal of Industrial Ecology*, 6(3-4), 49-78.
- Bennett, D., Kastenber, W. E., & McKone, T. (1999). A multimedia, multiple pathway risk assessment of atrazine: the impact of age differentiated exposure including joint uncertainty and variability. *Reliability Engineering and Systems Safety*, 63, 185-198.
- Bennett, D., Margni, M., McKone, T., & Jolliet, O. (2002). Intake Fraction for Multimedia Pollutants: A Tool for Life Cycle Analysis and Comparative Risk Assessment. *Risk Analysis*, 22(5), 905-918.
- Bennett, D., McKone, T., Evans, J., Nazaroff, W., Margni, M., Jolliet, O., et al. (2002). Defining Intake Fraction. *Environmental Science & Technology*, 36, 207A-211A.
- Bennett, D., McKone, T., & Kastenber, W. E. (2000). Evaluating multimedia chemical persistence: classification and regression tree analysis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(4), 810-819.
- Bertrand-Krajewski, J., Laplace, D., & Joannis, C. (2000). *Mesures en hydrologie urbaine et assainissement*. Paris, France.

- Beyer, A., Mackay, D., Matthies, M., Wania, F., & Webster, E. (2000). Assessing Long-Range Transport Potential of Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, 34(4), 699-703.
- Booty, W. G., & Wong, I. W. S. (1996). Application of a fugacity model for assessing chemical fate in ecodistricts of southern Ontario. *Ecological Modelling*, 84, 245-263.
- Brandes, L., Hollander, A., & Meent van de, D. (1996). *SimpleBox 2.0: a nested multimedia fate model for evaluating the environmental fate of chemicals* (No. RIVM 719101029). Bilthoven: National Institute of Public Health and Environment
- Calabrese, E. (1996). Special issue: commemoration of the 50th anniversary of Monte Carlo. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2, 627-1038.
- Center for Risk Science and Communication. (2005). *Risk and Impact Modeling: IMPACT 2002*. Center for Risk Science and Communication. Consulté le 10 novembre 2006, tiré de <http://www.sph.umich.edu/riskcenter/jolliet/impact2002.htm>
- Charles, R. (2004). *Modelling pesticides residues* École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne.
- Chow, V. T., Maidment, D. R., & Mays, L. W. (1987). *Applied hydrology*. New York: McGraw-Hill.
- Coulibaly, L., Labib, M., & Hazen, R. (2004). A GIS-based multimedia watershed model: development and application. *Chemosphere*, 55, 1067-1080.
- Crettaz, P., Pennington, D., Rhomberg, L., Brand, K., & Jolliet, O. (2002). Assessing human health response in life cycle assessment using ED10s and DALYs: Part 1-Cancer Effects. *Risk Analysis*, 22(5), 931-946.
- Daly, G.L., & Wania, F. (2004). Simulating the influence of snow on the fate of organic compounds. *Environmental Science & Technology*, 38, 4176-4186.
- Dewulf, J., Langenhove, H. V., & Graré, S. (1999). Sediment/water and octanol/water equilibrium partitioning of volatile organic compounds : Temperature dependence in the 2-25 range. *Water Research*, 33(10), 2424-2436.
- Dreyer, L. C., Niemann, A. L., & Hauschild, M. Z. (2003). Comparison of Three Different LCIA

- Methods: EDIP97, CML2001 and Eco-indicator 99. *International Journal of LCA*, 8(4), 191-200.
- Eisenberg, J., & McKone, T. (1998). Decision Tree Method for the Classification of Chemical Pollutants: Incorporation of Across-Chemical Variability and Within-Chemical Uncertainty. *Environmental Science & Technology*, 32, 3396-3404.
- Environment Canada. (2009). *National Pollutant Release Inventory Substance List*. Environment Canada. Consulté le 2 février 2010, tiré de <http://www.ec.gc.ca/inrp-npri/default.asp?lang=en>
- Environnement Canada. (2004). *Normales et Moyennes Climatiques au Canada, 1971-2000*. Environnement Canada. Consulté le 5 janvier 2007, tiré de www.climate.weatheroffice.ec.gc.ca/climate_normals/index_f.html
- Environnement Canada. (2010). *Conditions climatiques et météorologie historique*. Environnement Canada. Consulté le 10 mars 2009, tiré de <http://www.ec.gc.ca/meteo-weather/default.asp?lang=Fr&n=17A7AAB9-1>
- ESRI. (2006). *ArcGIS 9- ArcView*. [Logiciel]. Redlands, CA: ESRI.
- Exposure and Risk Assessment Group. (2003). *CalTOX*. Lawrence Berkeley National Laboratory. Consulté le 3 juin 2007, tiré de <http://eetd.lbl.gov/ie/ERA/>
- Finizio, A., & Di Guardo, A. (2001). Estimating temperature dependence of solubility and octanol-water partition coefficient for organic compounds using RP-HPLC. *Chemosphere*, 45, 1063-1070.
- Finkel, A. M. (1990). *Confronting uncertainty in risk management - A guide for decision makers*. Washington DC: Resources for the future.
- Food and Agricultural Organization. (2006). *World animal production*. Food and Agricultural Organization. Consulté le 2 février 2007, tiré de www.fao.org
- Global Precipitation and Climatology Center (2011). *GPCC Visualizer*. GPCC. Consulté le 5 janvier 2011, tiré de <http://www.dwd.de>
- Goedkoop, M., Muller-Wenk, R., Hofstetter, P., & Spriensma, R. (1999). The Eco-Indicator 99 Explained. *International Journal of LCA*, 3(6).
- Gouin, T., Mackay, D., Webster, E., & Wania, F. (2000). Screening for persistence in the environment. *Environmental Science & Technology*, 34, 881-884.

Greco, S. L., Wilson, A. M., Spengler, J. D., & Levy, J. I. (2007). Spatial patterns of mobile source particulate matter emissions-to-exposure relationships across the United States. *Atmospheric Environment*, 41, 1011-1025.

Guinée, J. B., Heijungs, R., van Oers, L., Sleeswijk, A., van de Meent, D., Vermeire, T., et al. (1996). USES Uniform System for the Evaluation of Substances. *International Journal of LCA*, 1(3), 133-138.

Guthrie, J. P., Pike, D., & Lee, Y. (1992). Equilibrium constants and heats of formation of methyl esters and N,N-dimethyl amides of substituted benzoic acids. *Canadian journal of chemistry*, 70(6), 1671-1683.

Harvard University. (2007). *GEOS-Chem*. Harvard University. Consulté le 10 janvier 2008, tiré de <http://www.as.harvard.edu/chemistry/trop/geos/>

Hauschild, M. Z., & Wenzel, H. (1998). *Environmental assessment of products*. Hingham: Kluwer academic publishers.

Hauschild, M. Z. (2005). Assessing environmental impacts in a life-cycle perspective. *Environmental Science & Technology*, 39(4), 81A-88A.

Hauschild, M. Z., Huijbregts, MAJ., Joliet, O., MacLeod, M., Margni, M., Meent van de , D., et al. (2008). Building a model based on scientific consensus for life cycle impact assessment of chemicals: The search for harmony and parsimony. *Environmental Science & Technology*, 42, 7032-7037.

Heijungs, R., & Frischknecht, R. (2005). Representing Statistical Distributions for Uncertain Parameters in LCA. *International Journal of LCA*, 10(4), 248-254.

Hertwich, E. (1999). *Toxic equivalency: Addressing human health effects in life cycle impact assessment*. Ph.D.University of California, Berkeley, USA.

Hertwich, E., Mateles, S., Pease, W., & McKone, T. (2001). Human toxicity potentials for life-cycle assessment and toxics release inventory risk screening. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(4), 928-939.

Hertwich, E., & McKone, T. (2001). Pollutant-Specific Scale of Multimedia Models and Its Implications for the Potential Dose. *Environmental Science & Technology*, 35(1), 142-148.

- Hertwich, E., McKone, T., & Pease, W. (1999). Parameter Uncertainty and Variability in Evaluative Fate and Exposure Models. *Risk Analysis*, 19(6), 1193-1204.
- Hertwich, E., McKone, T., & Pease, W. (2000). A Systematic Uncertainty Analysis of an Evaluative Fate and Exposure Model. *Risk Analysis*, 20(4), 439-454.
- Hertwich, E., Pease, W., & McKone, T. (1998). Evaluating Toxic Impact Assessment Methods: What Works Best? *Environmental Science & Technology*, 32(5), 138A- 144A.
- Hertwich, E., Pennington, D., & Bare, J. (2002). Introduction. In H. A. Udo de Haes (éd.), *Life-Cycle Impact Assessment: Striving towards Best Practice* (pp. 1-9). Brussels: Society of Environmental Toxicology and Chemistry.
- Hofstetter, P. (1998). *Perspectives in Life Cycle Impact Assessment :A Structured Approach to Combine Models of the Technosphere, Ecosphere and Valuesphere*. Boston: Kluwer Academic Publishers.
- Hollander, A., Huijbregts, MAJ., Ragas, A. M. J., & van de Meent, D. (2006). BasinBox: A generic multimedia fate model for predicting the fate of chemicals in river catchments. *Hydrobiologia*, 565, 21-38.
- Hollander, A., Pistocchi, A., Huijbregts, MAJ., Ragas, A. M. J., & van de Meent, D. (2009). Substance or space: The relative importance of substance properties and environmental characteristics in modeling the fate of chemicals in Europe. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(1), 44-51.
- Homma, T., & Saltelli, A. (1996). Importance measures in global sensitivity analysis of nonlinear models. *Reliability Engineering and Systems Safety*, 52(1), 1-17.
- Huijbregts, MAJ. (1998a). Application of Uncertainty and Variability in LCA Part I: A General Framework for the Analysis of Uncertainty and Variability in Life Cycle Assessment. *International Journal of LCA*, 3(5), 273-280.
- Huijbregts, MAJ. (1998b). Application of Uncertainty and Variability in LCA Part II: Dealing with Parameter Uncertainty and Uncertainty due to Choices in Life Cycle Assessment. *International Journal of LCA*, 3(6), 343-351.
- Huijbregts, MAJ., Lundi, S., McKone, T., & van de Meent, D. (2003). Geographical scenario

uncertainty in generic fate and exposure factors of toxic pollutants for life-cycle impact assessment. *Chemosphere*, 51, 501-508.

Huijbregts, MAJ.; Rombouts, L.; Ragas, A. M. J.; van de Meent, D. (2005). Human-Toxicological Effect and Damage Factors of Carcinogenic and Noncarcinogenic Chemicals for Life Cycle Impact Assessment. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 1(3), 181-244.

Huijbregts, MAJ., Struijs, J., Goedkoop, M., Heijungs, R., Hendriks, J., & van de Meent, D. (2005). Human population intake fractions and environmental fate factors of toxic pollutants in life cycle impact assessment. *Chemosphere*, 61(10), 1495-1504.

Huijbregts, MAJ., Thissen, U., Guinée, J. B., Jager, T., Kalf, D., van de Meent, D., et al. (2000a). Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part I: Calculation of toxicity potentials for 181 substances with the nested multi-media fate, exposure and effects model USES-LCA. *Chemosphere*, 41, 541-573.

Huijbregts, MAJ., Thissen, U., Jager, T., van de Meent, D., & Ragas, A. M. J. (2000b). Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part II: assessing parameter uncertainty and human variability in the calculation of toxicity potentials. *Chemosphere*, 41, 575-588.

Humbert, S., Manneh, R., Shaked, S., Wannaz, C., Horvath, A., Deschênes, L., et al. (2009). Assessing regional intake fractions in North America. *Science of the Total Environment*, 407, 4812-4820.

Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques [INERIS]. (2001). *Les modèles multimédia pour l'évaluation des expositions liées aux émissions atmosphériques des installations classées*. INERIS. Consulté le 22 octobre 2007, tiré de www.sante.gouv.fr/htm/dossiers/etud_impact/multi_ei72.pdf

Institut Nelson pour les études environnementales. (2006). *SAGE: Global Land Use Data*. Institut Nelson pour les études environnementales. Consulté le 3 février 2007, tiré de www.sage.wisc.edu/iamdata/

Itsubo, N., & Inaba, A. (2003). A New LCIA Method: LIME has been completed. *International Journal of LCA*, 8(5).

Jolliet, O., & Hauschild, M. Z. (2005). Modeling the influence of intermittent rain events of long-

term fate and transport of organic air pollutants. *Environmental Science & Technology*, 39(12), 4513-4522.

Jolliet, O., Margni, M., Charles, R., Humbert, S., Payet, J., Rebitzer, G., et al. (2003). IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology. *International Journal of LCA*, 8(6), 324-330.

Jolliet, O., Muller-Wenk, R., Bare, J., Brent, A., Goedkoop, M., Heijungs, R., et al. (2004). The LCIA Midpoint-damage for Framework of the UNEP/SETAC Life Cycle Initiative. *International Journal of LCA*, 9(6), 394-404.

Jolliet, O., Rosenbaum, R., Chapman, P. M., McKone, T., Margni, M., Scheringer, M., et al. (2006). Establishing a Framework for Life Cycle Toxicity Assessment

Findings of the Lausanne Review Workshop. *International Journal of LCA*, 11(3), 209-212.

Kawamoto, K., MacLeod, M., & Mackay, D. (2001). Evaluation and comparison of multimedia mass balance models of chemical fate: application of EUSES and ChemCAN to 68 chemicals in Japan. *Chemosphere*, 44, 599-612.

Kawamoto, K., & Park, K. (2006). Calculation of environmental concentration and comparison of output for existing chemicals using regional multimedia modeling. *Chemosphere*, 63, 1154-1164.

Klasmeier, J., Matthies, M., MacLeod, M., Fenner, K., Scheringer, M., Stroebe, M., et al. (2006). Application of Multimedia Models for Screening Assessment of Long-Range Transport Potential and Overall Persistence. *Environmental Science & Technology*, 40(1), 53-60.

Klepper, O., & Hollander, H. (1999). A comparison of spatially explicit and box models for the fate of chemicals in water, air and soil in Europe. *Ecological Modelling*, 116, 183-202.

Krewitt, W., Mayerhofer, P., Trukenmuller, A., & Friedrich, R., 1998. Application of the impact pathway analysis in the context of LCA. *International Journal of LCA*, 3(2), 86-94.

Krewitt, W., Trukenmuller, A., Bachmann, T., & Heck, T. (2001). Country-specific Damage Factors for Air Pollutants. *International Journal of LCA*, 6(4), 199-210.

Lange, N. B. (2005). *Lange's handbook of chemistry* (16th ed.). New York: McGraw-Hill.

Le Gall, A. (2004). *Utilisation des modèles multimédias pour l'évaluation du comportement de*

substances organiques dans l'environnement (No. 45939). France: INERIS

Levasseur, A., Lesage, P., Margni, M., Deschênes, L., Samson, R. (2010). Considering time in LCA: Dynamic LCA and its application to global warming impact assessments. *Environmental Science & Technology*, 44, 3169-3174.

Lumina decision systems Inc. (2009). *Analytica*. [Logiciel]. Los Gatos, CA: Lumina.

Luo, Y., & Yang, X. (2007). A multimedia environmental model of chemical distribution: Fate, transport, and uncertainty analysis. *Chemosphere*, 66, 1396-1407.

Mackay, D., & Wania, F. (1995). Transport of contaminants to the Arctic: partitioning, processes and models. *Science of the Total Environment*, 160, 25-38.

Mackay, D., Ying Shiu, W., Ma, K.-C., & Chi Lee, S. (2006). *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*. Boca Raton: CRC Press.

MacLeod, M. (2002). *Contaminant fate models to support the sustainable use of chemicals in North America*. Ph.D. Trent University, Peterborough, Ontario, Canada.

MacLeod, M., Bennett, D., Perem, M., Maddalena, R., McKone, T., & Mackay, D. (2004). Dependence of Intake Fraction on Release Location in a Multimedia Framework. *Journal of Industrial Ecology*, 8(3), 89-102.

MacLeod, M., Fraser, A. J., & Mackay, D. (2002). Evaluating and expressing the propagation of uncertainty in chemical fate and bioaccumulation models. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(4), 700-709.

MacLeod, M., & Mackay, D. (1999). An assessment of the environmental fate and exposure of benzene and the chlorobenzenes in Canada. *Chemosphere*, 38, 1777-1796.

MacLeod, M., Woodfine, D., Mackay, D., McKone, T., Bennett, D., & Maddalena, R. (2001). BETR North America: A regionally Segmented Multimedia Contaminant Fate Model for North America. *Environmental Science and Pollution Research*, 8(3), 156-163.

Manneh, R., Margni, M., & Deschênes, L. (2010). Spatial variability of intake fractions for Canadian emission scenarios: A comparison between three resolution scales. *Environmental Science & Technology*, 44(11), 4217-4224.

Manneh, R., Rosenbaum, R., Margni, M., & Deschênes, L. (2011). Parameter uncertainty for

human health intake fractions: A chemical dependent importance analysis. *Submitted to Environmental Science & Technology*.

Margni, M. (2003). *Source to intake modeling in life cycle impact assessment*. D.Sc. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suisse.

Margni, M., Pennington, D., Amman, C., & Jolliet, O. (2004). Evaluating multimedia/multipathway model intake fraction estimates using POP emission and monitoring data. *Environmental Pollution*, 128, 263-277.

Margni, M., Pennington, D., Birkved, M., Larsen, H. F., & Hauschild, M. Z. (2002). *Test set of organic chemicals for LCIA characterisation method comparison* (No. Project contract G1RD-CT-2001-00501). Lausanne: Omnitox

Marshall, J. D., Teoh, S. K., & Nazaroff, W. (2005). Intake fraction of nonreactive vehicle emissions in US urban areas. *Atmospheric Environment*, 39, 1363-1371.

Matthews, H. S., Lave, L., & Maclean, H. (2002). Life cycle impact assessment: A challenge for risk analysts. *Risk Analysis*, 22(5), 853-860.

McDonald, J. H. (2009). *Handbook of Biological Statistics*. Baltimore: Sparky house publishing.

McKone, T. (1993). *A Multimedia Total Exposure Model for Hazardous-Waste Sites* (No. UCRL-CR-111456-Pt-1). Livermore: California Environmental Protection Agency

McKone, T. (1996). Alternative modeling approaches for contaminant fate in soils: uncertainty, variability, and reliability. *Reliability Engineering and Systems Safety*, 54, 165-181.

McKone, T., & Mitchell, S. (2007). Integrated Environmental Assessment. Part III: Exposure assessment. *Journal of Industrial Ecology*, 11(1), 4-7.

McKone, T., & Ryan, P. (1989). Human Exposures to Chemicals through Food Chains: An Uncertainty Analysis *Environmental Science & Technology*, 23(9), 1154-1163.

Morra, P., Bagli, S., & Spadoni, G. (2006). The analysis of human health risk with a detailed procedure operating in a GIS environment. *Environment International*, 32, 444-454.

National Institute of Standards and Technology. (2008). *Webbook of chemistry NIST*. National Institute of Standards and Technology. Consulté le 15 décembre 2010, tiré de <http://webbook.nist.gov/>

National oceanic and atmospheric administration (2010). *State of the climate-Global analysis*. National oceanic and atmospheric administration. Consulté le 2 janvier 2011, tiré de <http://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/2010/2>.

Neff, B. P., Day, S. M., Piggott, A. R., & Fuller, L. M. (2005). *Base Flow in the Great Lakes Basin: U.S. Geological Survey* (No. 2005-5217). Reston: US Geological Survey

Norris, G. (2002). Life cycle emission distributions within the economy: Implications for life cycle impact assessment. *Risk Analysis*, 22(5), 919-930.

Okochi, H., Sugimoto, D., & Igawa, M. (2004). The enhanced dissolution of some chlorinated hydrocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in rainwater collected in Yokohama , Japan. *Atmospheric Environment*, 38, 4403-4414.

Oracle Corporation. (2007). *Crystal Ball-Standard Edition*. [Logiciel]. Redwood Shores, CA: Oracle Corporation.

Organisation internationale de normalisation [ISO]. (1997). Environmental management-Life cycle assessment-Principles and framework. Organisation internationale de normalisation, ISO14040.

Organisation internationale de normalisation [ISO]. (2000). Environmental management-Life cycle assessment-Life cycle impact assessment. Organisation internationale de normalisation, ISO 14042.

Owens, J. (1996). LCA impact assessment categories: technical feasibility and accuracy. *International Journal of LCA*, 1(3), 151-158.

Payet, J., & Jolliet, O. (2003). Comparative assessment of the toxic impact of metals on aquatic ecosystems: the AMI method. In A. Dubreuil (éd.), *Life cycle assessment of metals-Issues and research directions*. Pensacola: SETAC.

Pennington, D., Margni, M., Ammann, C., & Jolliet, O. (2005). Multimedia Fate and Human Intake Modeling : Spatial versus Nonspatial Insights for Chemical Emissions in Western Europe. *Environmental Science & Technology*, 39, 1119-1128.

Pennington, D., Margni, M., Payet, J., & Jolliet, O. (2006). Risk and regulatory hazard-based toxicological effect indicators in life-cycle assessment (LCA). *Human and Ecological Risk*

Assessment, 12, 450-475.

Pennington, D., Potting, J., Finnveden, E., Lindeijer, E., Jolliet, O., Rydberg, T., et al. (2004). Life cycle assessment Part 2: Current impact assessment practice. *Environment International*, 30, 721-739.

Perruchet, C., & Priel, M. (2000). *Estimer l'incertitude*. Paris: Afnor.

Ebbing, D., & Gammon, S. (2009). *General Chemistry*. Boston: Houghton-Mifflin.

Potting, J., Schöpp, W., Blok, K., Hauschild, M.Z. (1998). Site-dependent life cycle impact assessment of acidification. *Journal of Industrial Ecology*, 2, 63-87.

Potting, J., & Hauschild, M. Z. (2005). *Background for spatial differentiation in life cycle impact assessment-the EDIP 2003 methodology*. Danish Ministry of the Environment. Consulté le 12 Octobre 2010, tiré de http://www2.mst.dk/common/Udgivramme/Frame.asp?http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2005/87-7614-581-6/html/kap02_eng.htm

Potting, J., & Hauschild, M. Z. (2006). Spatial differentiation in life cycle impact assessment - A decade of method development to increase the environmental realism of LCIA. *International Journal of LCA*, 11, 11-13.

Ramankutty, L., & Foley, J. (2004). Geographic distribution of major crops across the world. *Global biogeochemical cycles*, 18, 27.

Ressources Naturelles du Canada. (2003). *Géogratis*. Ressources Naturelles du Canada. Consulté le 22 juin 2007, tiré de <http://www.geogratis.cgdi.gc.ca/geogratis/fr/index.html>

Ressources Naturelles du Canada. (2007). *L'Atlas du Canada: Températures minimales et maximales quotidiennes moyennes*. Ressources Naturelles du Canada. Consulté le 15 novembre 2010, tiré de <http://atlas.nrcan.gc.ca/site/francais/maps/environment/climate/temperature>

Rochat, D., Margni, M., & Jolliet, O. (2006). Continent-specific Intake Fractions and Characterization Factors for Toxic Emissions: Does it make a Difference? *International Journal of LCA*, 11(1), 1-9.

Rosenbaum, R. (2006). *Multimedia and food chain modelling of toxics for comparative risk and life cycle impact assessment*. D.Sc. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL),

Lausanne, Suisse.

Rosenbaum, R. (2007). A flexible matrix algebra for the multimedia multipathway modelling of emission to impacts. *Environment International*, 33(5), 624-634.

Rosenbaum, R., Bachmann, T., Hauschild, M. Z., Huijbregts, MAJ., Jolliet, O., Juraske, R., et al. (2008). USEtox-The UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterization factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in Life Cycle Impact Assessment. *International Journal of LCA*, 13(7), 532-546.

Roth, C., Goss, K., & Schwarzenbach, R. (2004). Sorption of diverse organic vapors to snow. *Environmental Science & Technology*, 38, 4078-4084.

Rowe, W. D. (1994). Understanding uncertainty. *Risk Analysis*, 14(5), 743-750.

Saad, H.R. (2011). Assessment of land use impacts on soil ecological functions: development of spatially differentiated characterization factors within a Canadian context. *International Journal of LCA*, 16, 198-211.

Sander, R. (1999). *Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry*. Sander, R. Consulté le 10 décembre 2010, tiré de <http://www.henrys-law.org>

Schwarzenbach, R., Gschwend, P., & Imboden, D. (2002). *Environmental organic chemistry*. Hoboken: Wiley-Interscience.

Schwarzer, S. (2005). *BLOG for the RUIG project : Tracking environmental impacts of consumption*. Word Press. Consulté le 10 février 2007, tiré de <http://ruig.grid.unep.ch>

Shah, V. P., & Ries, R. J. (2009). A characterization model with spatial and temporal resolution for life cycle impact assessment of photochemical precursors in the United States. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 14, 313-327.

Sleeswijk, A. (2006). GLOBOX - A Spatially Differentiated Multimedia Fate and Exposure Model. *Environmental Science and Pollution Research*, 13(2).

Sleeswijk, A., Heijungs, R. (2010). GLOBOX: A spatially differentiated global fate, intake and effect model for toxicity assessment in LCA. *Science of the Total Environment*, 408, 2817-2832.

Slob, W. (1994). Uncertainty analysis in multiplicative models. *Risk Analysis*, 14(4), 571-576.

SRC. (2005). *Physprop*. SRC. Consulté le 3 janvier 2010, tiré de <http://srcinc.com/what-we-do/product.aspx?id=133>

Statistique Canada. (2006). *L'activité humaine et l'environnement: Statistiques annuelles* (No. 16-201-XIF). Ottawa: Statistique Canada

Statistique Canada. (2006). *CANSIM sur E-Stat*. Statistique Canada. Consulté le 1 mars 2006, tiré de http://estat.statcan.ca/cgi-win/CNSMCGI.exe?CANSIMFile=EStat\Francais\CII_1_F.htm

Statsoft. (2009). *Statistica*. [Logiciel]. Tulsa, OK: Statsoft.

Steen, B. (1997). On uncertainty and sensitivity of LCA-based priority setting. *Journal of Cleaner Production*, 5(4), 255-262.

Tainio, M., Sofiev, M., Hujo, M., Tuomisto, J., Loh, M., Jantunen, M., et al. (2009). Evaluation of the European population intake fractions for European and Finnish anthropogenic primary fine particulate matter emissions. *Atmospheric Environment*, 43, 3052-3059.

Thompson, D. (1995). Enthalpies of formation and entropies of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans; selected data for computer-based studies. *Thermochimica acta*, 261, 7-20.

Toffoletto, L., Bulle, C., Godin, J., Reid, C., & Deschênes, L. (2007). LUCAS- A new LCIA Method Used for a Candian-Specific Context. *International Journal of LCA*, 12(2), 93-102.

Toose, L., Woodfine, D., MacLeod, M., Mackay, D., & Gouin J. (2004). BETR-World: a geographically explicit model of chemical fate: application to transport of α -HCH to the Arctic. *Environmental Pollution*, 128, 223-240.

Udo de Haes, H., & Jolliet, O. (1999). How Does ISO/DIS 14042 on Life Cycle Impact Assessment Accomodate Current Best Available Practice? *International Journal of LCA*, 4(2), 75-80.

Wania, F. (1997). Modelling the fate of non-polar organic chemicals in an ageing snow pack. *Chemosphere*, 35, 2345-2363.

Webster, E., Mackay, D., Di Guardo, A., Kane, D., & Woodfine, D. (2004). Regional differences in chemical fate model outcome. *Chemosphere*, 55, 1361-1376.

Woodfine, D., MacLeod, M., & Mackay, D. (2002). A regionally segmented national scale multimedia contaminant fate model for Canada with GIS data input and display. *Environmental Pollution*, 119, 341-355.

ANNEXE1 – 4^E MANUSCRIT : « ASSESSING REGIONAL INTAKE FRACTIONS IN NORTH AMERICA »

Cette annexe présente le 4^e manuscrit, intitulé « Assessing regional intake fractions in North America », tel que soumis à la revue « Science of the Total Environment ». L'article a été ensuite publié en juin 2009.

Abstract

This paper develops the IMPACT North America model, a spatially resolved multimedia, multi-pathway, fate, exposure and effect model that includes indoor and urban compartments. IMPACT North America allows geographic differentiation of population exposure of toxic emissions for comparative risk assessment and life cycle impact assessment within U.S. and Canada. It looks at air, water, soil, sediment and vegetation media, and divides North America into several hundred zones. It is nested within a single world box to account for emissions leaving North America. It is a multi-scale model, covering three different spatial scales – indoor, urban and regional – in all zones in North America. Model results are evaluated against monitored emissions and concentrations of benzo(a)pyrene, 2,3,7,8-TCDD and mercury. Most of the chemical concentrations predicted by the model fall within two orders of magnitude of the monitored data. The model shows that urban intake fractions are one order of magnitude higher than rural intake fractions. The model application and importance is demonstrated by a case study on spatially-distributed emissions over the life cycle of diesel fuel. Depending on population densities and agricultural intensities, intake fractions can vary by six orders of magnitudes, and even limited indoor emissions can lead to intakes comparable to those from outdoor emissions. To accurately assess these variations in intake fraction, we require the essential three original features described in the present paper: i) inclusion of the continental model within a world box for persistent pollutants, ii) addition of an urban box for short- and medium-lived substances (for grid size larger than 100 km), and iii) assess indoor emissions. This model can therefore be used to screen chemicals and assess regionalized intake fractions within North America for population-based human exposure assessment, life cycle impact assessment, and comparative risk assessment. The model can be downloaded at <http://www.impactmodeling.org>.

Keywords

Fate; population exposure; intake fraction; human health; regionalization; North America

Introduction

This paper aims to develop a multimedia fate and exposure model that provides spatial intake fractions and damage factors for North America. It meets the need of accounting for long range transport on a global scale while also capturing short-range variations in exposure related to differing population densities and agricultural production intensities.

Identifying pollutants that have potential adverse effects for the human population and setting priorities for emission controls require efficient and predictive screening tools that help us understand the potential risk of chemical releases into the environment. Comparative risk assessment and life cycle impact assessment are typical examples of methodologies providing indicators of toxicological effects based on the relative risk and associated consequences of chemicals that are released into the environment (Pennington et al., 2004; ISO 14040, 2006; ISO 14044, 2006; Rosenbaum et al., 2008). These consequences often occur as regional or local impacts (Potting et al., 2005; Potting and Hauschild, 2006; Sedlbauer et al., 2007; Reap et al., 2008), making it important to evaluate them within a regional context.

Multimedia fate and multi-pathway human exposure models have been developed to support various scientific, regulatory, and educational purposes and are now widely adopted in assessments of the toxicological risks of chemical emissions at a regional scale (Cowan et al., 1994; European Commission, 1996; Mackay, 2001). Historically these single box models have provided estimates of risks on generic or non-spatial multimedia environments (e.g., CalTOX – McKone, 1993; SimpleBox 2.0 – Brandes, 1996; USEtox - Rosenbaum et al., 2008). However, single box models do not allow the differentiation of fate and exposure of pollutants based on emission location. To overcome this limitation, more recently several spatially resolved models have been developed to evaluate the impact of pollutants for different locations of emissions at a continental level. IMPACT 2002 (Pennington et al., 2005), a spatially resolved model for Western Europe, consists of 157 air cells, 136 watersheds and 125 ocean zones. BETR North America (MacLeod et al., 2001) consists of 25 air cells and watersheds/ocean zones. As demonstrated by these publications' results, disregarding spatial differentiation might under- or over-estimate certain intake fractions by several orders of magnitude and may therefore not be

sufficient to distinguish the impacts between two emissions taking place in different distinct locations. Additional efforts at a global level (Huijbregts, 2003; Toose et al., 2004; MacLeod et al., 2005; Sleeswijk, 2006; Rochat et al., 2006) have come to similar conclusions, although differences are less important because of a lower resolution scale (at a continental or a country level). An additional disadvantage of the single box models is that decision-makers and practitioners are generally more skeptical of impact assessment results using generic data instead of regional data. Thus, there is an increasing demand for methodologies reflecting regional concerns and adapted to regional conditions. (Potting and Hauschild, 2006; Sedlbauer et al., 2007; Reap et al., 2008). Fulfilling this need is exactly the scope of this paper, with three key differences from the previous effort of MacLeod and colleagues (2001): i) the increase of the spatial resolution by two orders of magnitude to capture effects occurring over a few thousand km², ii) an increased consistency in total pollutant damage by including an outer world box to account for emissions leaving North America, and iii) the possibility to consistently model the intake fraction for indoor and urban emission within each zone. The increased resolution helps better describe short-lived pollutants, since Pennington et al. (2005) suggested that a 2°x2.5° grid might still be insufficiently resolved to capture differences between population densities. Finally, by embedding North America within a world box, we correctly address long-lived pollutants and their potential for damage outside North America or re-entry into North America. Indeed, as shown by Margni (2003), intake of long lived pollutants such as carbon tetrachloride and hexachlorobutadiene can be dominated by exposure outside of North America (up to one order of magnitude).

Objectives: This paper has four main objectives. The first is to develop and describe a spatially resolved model that can calculate geographically differentiated population intake fractions and toxicological impacts in a North American context, covering the following three spatial scales: direct surroundings (indoor or outdoor); local scale (urban or non-urban); and the regional scale (covering North America at a scale of 100-200 km). The second objective is to evaluate the model results i) against monitored concentrations and empirical intake fractions in North America and ii) against two other spatially resolved models for North America and Western Europe – BETR (MacLeod et al., 2001) and IMPACT 2002 (Pennington et al., 2005), respectively – to identify essential model features. The third objective is to show the importance of specifically considering urban areas in the modeling of intake fractions. Finally, this paper

aims to demonstrate the difference between a spatially differentiated assessment and a generic assessment using a case study of diesel emissions.

Methods

Model Framework

Assessing the toxicological effects on human health of a chemical emitted into the environment, requires a cause and effect chain assessment linking the emission source to damage through four intermediary parameters as depicted in Fig. 1 and Equation 1 (based on Rosenbaum et al., 2007). The damage score (D, in units of impact) caused by a chemical emission (S, in mass emitted) is obtained as the product of this chemical emission and a fate factor (FF, in time), an exposure factor (XF, in time⁻¹), a dose-response factor (DR, in case/mass intake), and a severity factor (SF, in impact/case):

$$D = SF \cdot DR \cdot XF \cdot FF \cdot S = EF \cdot iF \cdot S = CF \cdot S \quad \text{Equation 1}$$

The fate and exposure factors can be combined into one single metric, namely the intake fraction (iF). The intake fraction is the fraction of pollutant taken in by an exposed population, which is the mass taken in per unit of mass emitted (Bennett et al., 2002). The dose-response and severity factors can be combined into the effect factor (EF). In comparative risk assessment and life cycle impact assessment, fate, exposure, and effect factors are usually grouped into characterization factors (CF) or human damage factors (HDF), which express the potential impact per unit of mass emitted (impact/mass emitted). This latter metric is used by practitioners to weight chemical emissions by their human toxic potential.

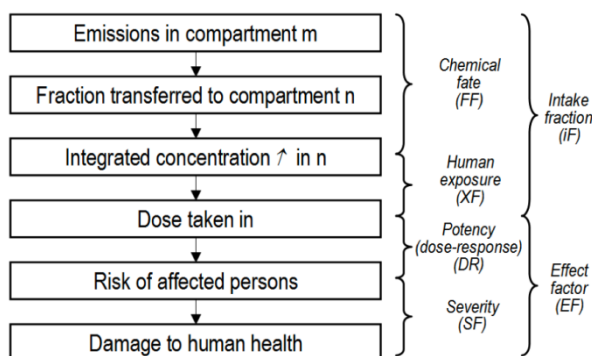


Fig. 1 - General source-to-impact framework for human toxicity (based on Pennington et al., 2005).

The IMPACT North America model

Starting with the model developed by Pennington and colleagues (2005), IMPACT North America extends this work by adding an indoor and an urban environment to create a multimedia, multi-pathway, fate, exposure, effect, and damage steady-state model (Fig. 2). It predicts chemical concentrations in environmental media for direct indoor surroundings as well as at local (urban), regional and global scales. Furthermore, it predicts multiple exposure pathways that link chemical concentrations in the atmosphere, soil, surface water, and vegetation to human intake through inhalation and ingestion. It allows the calculation of human toxicity (carcinogenic and non-carcinogenic effects) and aquatic and terrestrial ecotoxicity caused by organic and inorganic pollutants. However, the modeling of aquatic and terrestrial ecotoxicity is not the focus of this paper. The effect factors modeling is based on the following approach described in Jolliet et al. (2003): human toxicity is expressed in terms of disability adjusted life years (DALYs) using Crettaz et al. (2002) and Pennington et al. (2002) for carcinogenic and non-carcinogenic effects respectively; aquatic and terrestrial ecotoxicity is expressed in terms of the time- and space-integrated potentially affected fraction of species (PAF·m²·yr) using Payet (2005).

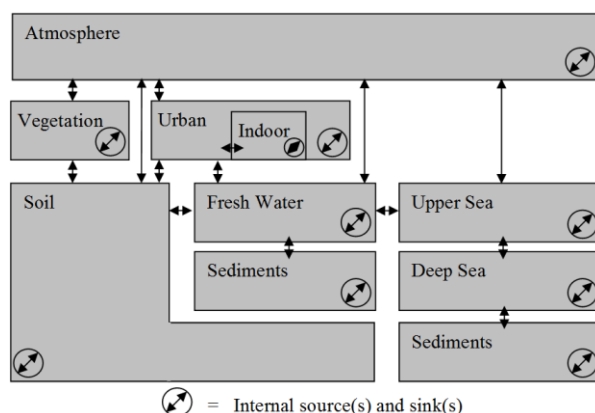


Fig. 2 - Framework for the fate modeling (based on Margni (2003), Margni et al. (2004) and Pennington et al. (2005)).

Model parameterization

The IMPACT North America model (Fig. 3) is nested in a single world box. The three scales of the IMPACT North America model are: (1) direct surroundings (indoor or outdoor); (2) local scale (urban or non-urban); and (3) regional scale (which air cell, watershed or ocean zone is

considered). The detailed map containing all of the regional labels is provided in the supplementary information.

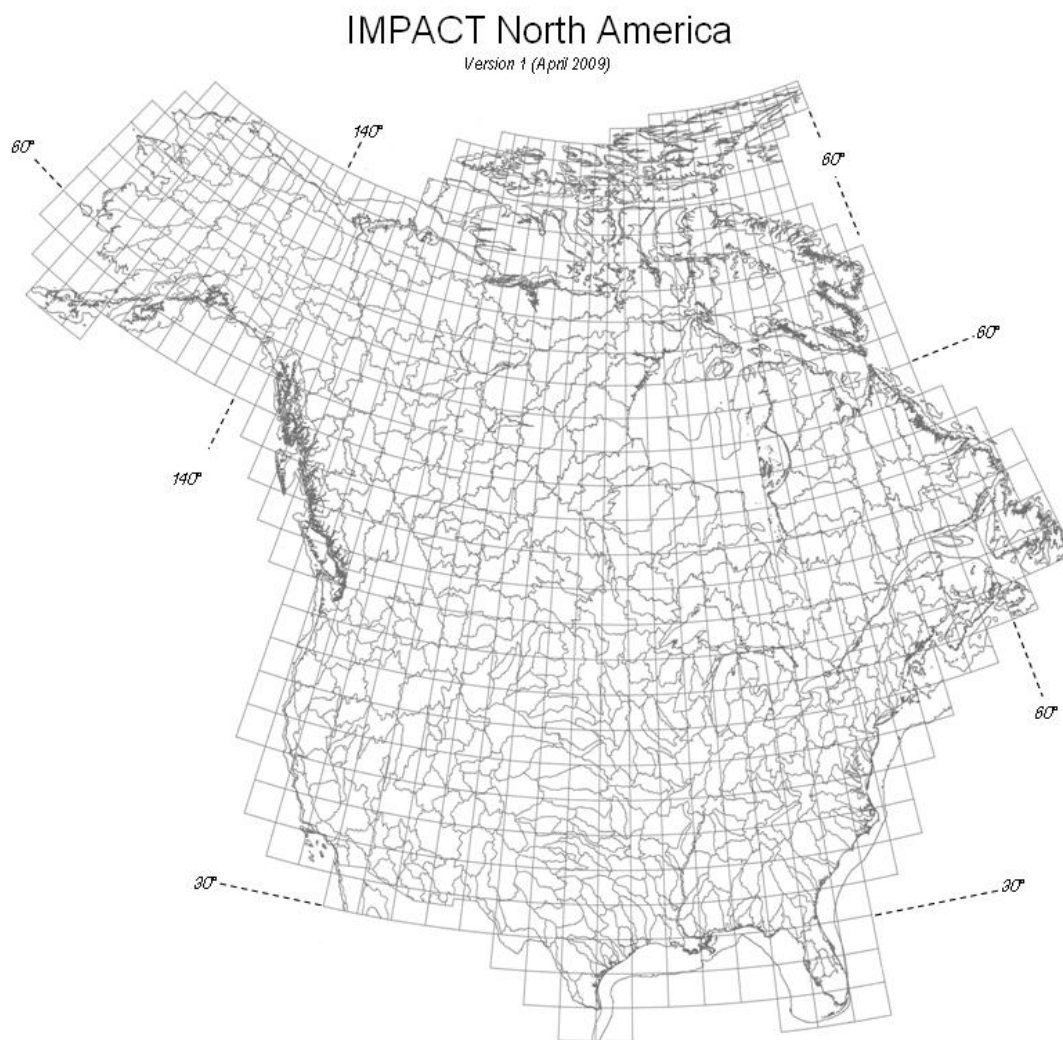


Fig. 3 - Overview of the geographical extent of IMPACT North America.

World box: The parameterization of the box representing the rest of the world outside of North America is based on the IMPACT World model (Shaked et al., 2008).

Air cells for North America: The North American air medium is divided into 831 square air cells (version 1.0), each 2° latitude by 2.5° longitude. Atmospheric modeling is based on one air layer, with the mixing height set to 1,000 m (Rosenbaum et al., 2008). We simulate wind transport by using 6-hour average wind speeds of the lowest three atmospheric layers (up to 962 m) from the GEOS-Chem (2007) global 3-D model of tropospheric chemistry driven by assimilated

meteorological observations from the Goddard Earth Observing System of the NASA Global Modeling and Assimilation Office. The North, South, East and West wind speeds are each arithmetically averaged to yield $2^\circ \times 2.5^\circ$ resolution annually averaged wind speeds. The advection of each air cell is evaluated using the wind speed in each direction multiplied by the mixing height of the air cell.

Watersheds for North America: The 523 watersheds (version 1.0) are based on the sub-watersheds of North America, using NRCAN (2003) for Canada and USGS (1996, 2005) for U.S.

Coastal zones: Five coastal zones (version 1.0) are defined around North America (NGDC, 2006): one in the West ('Pacific'), one in the East ('Atlantic'), one in the North ('Arctic'), and one in the South-West of Alaska ('Bering'), each linked to the ocean defined in the world box, plus the Hudson Bay, which is linked to the Arctic coastal zone.

Urban box: The air cells within the 48 contiguous states and lower Canada (i.e., where most of the North American population lives) are 30,000 km² to 50,000 km² in area, which is still a too low resolution to capture differences between urban and rural emissions in areas that have a high variability in population density such as California (Pennington et al., 2005; Humbert and Horvath, 2006). To overcome this limitation, the model provides the option of including an urban box within any air cell or watershed where the urban area is situated. By default (version 1.0), it is parameterized as follows: a square area of 49 km x 49 km (population-weighted average value for U.S. urban areas - USDOT, 2006), a population density of 753 persons/km² (USDOT, 2006), a mixing height of 250 m (harmonically averaged mixing height of 75 urban areas, based on Marshall et al. (2005) analysis of USEPA SCRAM mixing height data – USEPA, 2006), and a dilution rate of 610 m²/s (Marshall et al., 2005). The urban box is spatially differentiated to provide location-specific populations and areas for 292 urban areas (version 1.0) in both the U.S. and Canada (Demographia, 2008), capturing 60% of North America's population. Non-urban emissions are represented by emissions within the air cell or watershed, without including an urban box. The model provides the option to simultaneously run emissions in both the urban and non-urban boxes of a given region.

Indoor box: If emitted indoors, a typical pollutant can have an intake fraction up to three orders of magnitude higher than if emitted outdoors (Smith, 1988). For indoor emissions, there is clearly

a need to model the intake using an indoor box (Meijer et al., 2005a; 2005b; Nazaroff, 2008; Hellweg et al., 2005, 2009). An optional, simplified indoor box is included in the model to allow for such emissions. The parameterization of the indoor box can be changed as desired. Default parameters for household, office and industrial indoor emissions are suggested in supplementary information, giving inhalation intake fractions of, respectively, $4.7 \cdot 10^{-3}$, $1.6 \cdot 10^{-3}$, and $3.3 \cdot 10^{-5}$ kginhaled/kgemitted.

The fate and exposure parameters that are adapted to the North American context are related to environmental conditions and human exposure. The environmental parameters include data on geographical (watershed area, fresh water area, amount of biomass, etc.), meteorological (mixing height, temperature, precipitation, air advection, etc.), and hydrological (fresh and coastal water depth, water flow rates, etc.) conditions. The human exposure parameters include data on demographics, fractions of drinking water coming from surface water, vegetable production, and animal production. Table 1 presents the major parameters that are adapted to the North American context. The detailed list of parameters is provided in the supplementary information. Data can be contained and managed in ArcGIS.

Table 1 - Parameters adapted to the North American context (the complete list of parameters can be found in supplementary information)

Parameter adapted	Source (version 1.0)	Variability (version 1.0)
		<1 (Arctic area) up to ~2,000 (urban area) pers/km ² for watersheds; <1 to 440 pers/km ² for air cells
Population	CIESIN (2005)	(more than 100 pers/km ² in the cells capturing the top twelve big cities, with a peak at 440 pers/km ² in the cell capturing New York City)
Agricultural intensity	USGS (2005), FAO, USDA, Agriculture Canada, Statistics Canada	<1 (Arctic area) up to ~400 (Midwest) tons/km ² ·yr
Fresh water area	Natural Resources Canada, USGS	Fraction of water: <0.2% (desert area) up to 100% (Great Lakes, each considered as one watershed)
Precipitation	Environment Canada, Extrapolation from rainfall maps	90 (Arctic area) to 2,000 (North West Pacific and South Mississippi region) mm/yr
Fresh water fish production	Extrapolation from FAO, USGS, Statistics Canada	<1 (desert area) up to ~30,000 (coastal area) tons/watershed·yr
Sea water fish production	Extrapolation from FAO, Statistics Canada. Extrapolation is based on the fact that 89% of seawater fish are caught in the coastal zones and 11% in open oceans	10,000 to 30,000 tons/coastal-zone·yr
Air advections	GEOS-Chem (2007)	0.1 to 7.6 m/s, with average of (in m/s) 2.7 (eastward), 1.8 (westward), 2.3 (northward) and 2.4 (southward)

Results and discussion

Model evaluation

This model is compared with (1) monitored data of emissions and concentrations in North America, (2) results of the BETR North America (MacLeod et al., 2004), another spatially

resolved model for North America with lower spatial resolution, and (3) results of IMPACT 2002 (Pennington et al., 2005), a spatially resolved model for Western Europe, upon which the modeling framework of IMPACT North America is based.

Monitored emissions and concentrations of benzo(a)pyrene, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD), and mercury are used to evaluate the model. The amount and distribution of emissions, the corresponding reported concentrations and their locations, and the list of physico-chemical properties of these substances are provided in the supplementary information. Fig. 4 shows the concentrations modeled with IMPACT North America (version 1.0) versus the concentrations monitored in the environment.

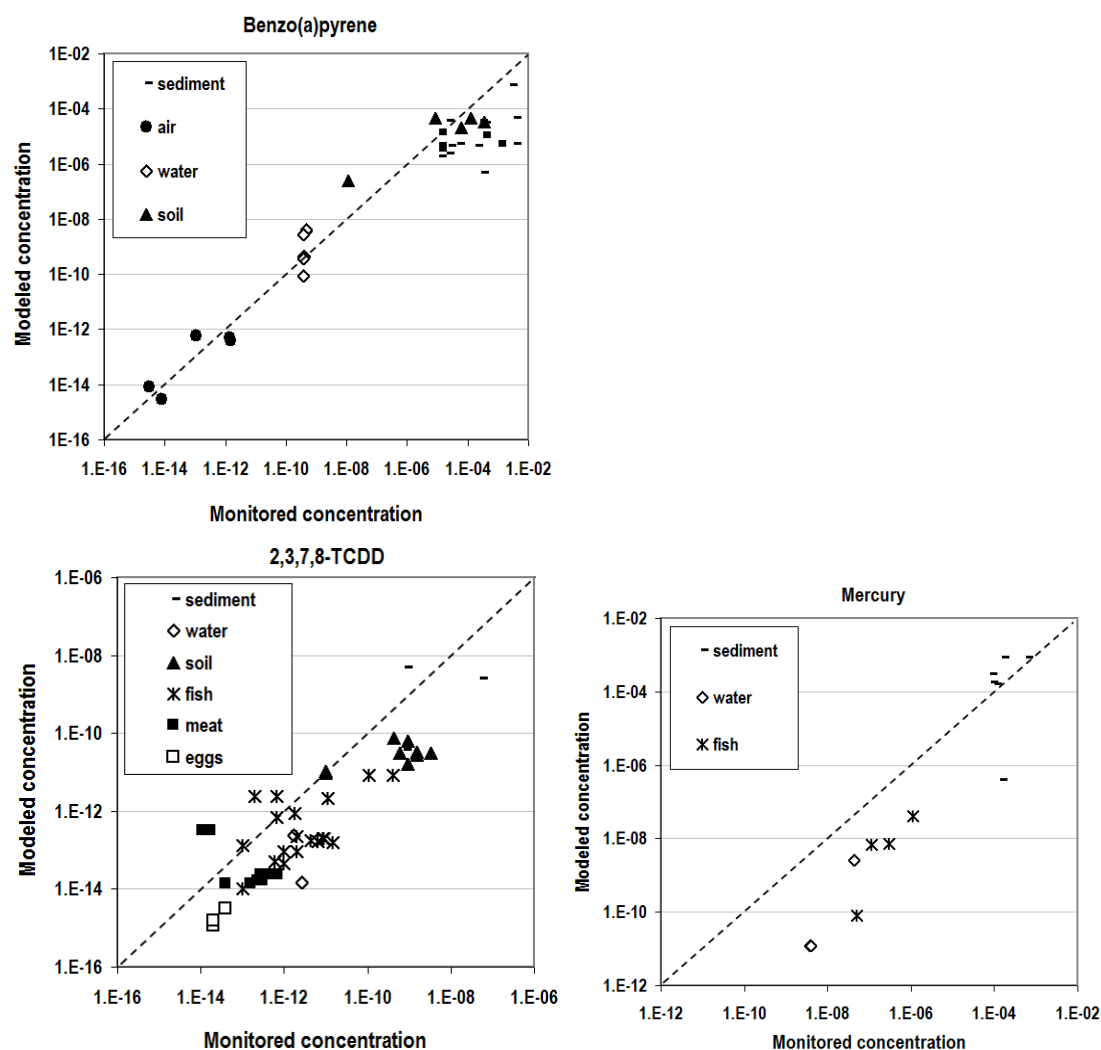


Fig. 4 - Modeled versus monitored concentrations in the environment, for benzo(a)pyrene, 2,3,7,8-TCDD, and mercury. Only the compartments where monitored concentrations are available are shown.

Most concentrations evaluated with the model fall within two orders of magnitude (maximum four orders of magnitude) of the monitored concentrations for sediment, air, water, soil, fish, meat and eggs. Concentrations in sediment for benzo(a)pyrene show the highest difference between modeled and monitored concentrations – the latter being lower – which can be related to the persistency in sediment and the high uncertainty of the degradation rate in sediments. 2,3,7,8-TCDD also exhibits a weak correlation between monitored and modeled meat concentrations, which may be related to the fact that monitored concentrations do not necessarily report background concentrations or to the fact that meat is not necessarily produced in the watershed where the concentration is monitored. Because of the reduced number of pollutants in this dataset (only three), no general conclusions are drawn in this paper on the accuracy of IMPACT North America to evaluate different classes of pollutants. However, we can see that over a range of monitored concentrations of more than 12 orders of magnitude, modeled concentrations always fall within four orders of magnitude and 80% are within two orders of magnitude, with some of them being as close as a factor two.

Comparison with other models

Comparison with BETR North America (MacLeod et al., 2004) and IMPACT Western Europe (Pennington et al., 2005). Intake fractions (i.e., fate and exposure) for benzo(a)pyrene, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, benzene, and carbon tetrachloride evaluated with IMPACT North America are compared to the values modeled with BETR North America and IMPACT Western Europe. The ranges of intake fractions obtained for the four chemicals mentioned above, as calculated by the three models, are reported in Table 2. For the calculation of the ‘average intake fraction’, emissions are distributed in the different zones of the model proportionally to their population. We use population-weighted average intake fractions since, as a first approximation, air emissions are assumed to be correlated with population. For example, using the data from Greco et al. (2007), we find that emissions of primary PM_{2.5}, NO_x, SO₂, and NH₃ are better correlated with populations of the different U.S. counties than with their surface areas (R² of

0.39, 0.11, 0.86, and 0.06 for population and 0.14, $1 \cdot 10^{-5}$, 0.02, and 0.04 for surface area for PM_{2.5}, NO_x, SO₂, and NH₃ respectively).

To enable an adequate comparison with the BETR model, the physico-chemical properties for the four pollutants have been changed from the default values in the IMPACT North America database to match those from MacLeod et al. (2004) (see supplementary information for values used). In addition to these four chemicals, intake fractions for particulate matter (PM) calculated with IMPACT North America are also reported.

Table 2 – Average, minimum and maximum intake fractions (in ppm) for IMPACT North America (version 1.0) compared to the intake fractions modeled with BETR North America (MacLeod et al., 2004) and IMPACT Western Europe (Pennington et al., 2005)

Pollutant (emitted into air)	Intake pathway	IMPACT North America (present model)						BETR North America (MacLeod et al., 2004)			IMPACT Western Europe (Pennington et al., 2005)		
		Indoor	Min	Max (without urban box)	Max (urban box)	Ave. (without urban box) *	Ave. (with urban box) *	Ave.**	Min	Max	Ave.*	Min	Max
Benzo(a)pyrene	Oral		~0.01 ^a	1000 ^{d,h}		400		92	0.4 ^c	465 ^d	600	300 ^{j,k}	1000 ⁱ
	Inhalation	4700	~0.0001 ^a	0.4 ^e	30 ^{e,f}	0.09	5	0.2			0.2	0.03 ^k	0.5 ⁱ
2,3,7,8-TCDD	Oral		~700 ^a	20000 ^d		10000		1139	8 ^g	5293 ^h	3000	1000 ⁱ	5000 ⁱ
	Inhalation	4700	~0.1 ^a	3 ^{a,b,m}	40 ^{e,f}	2	7	0.5			5	2 ^{i,k}	7 ⁱ
Benzene	Oral		~0.001 ^a	0.03 ^{d,h}		0.05		0.003			0.007	0.007 ^{j,k}	0.01 ⁱ
	Inhalation	4700	~0.5 ^a	4 ^m	40 ^{e,f}	3	8	0.8	0.02 ^{c,g}	3.17 ⁱ	4	4 ^{j,k}	7 ⁱ
Carbon tetrachloride	Oral		~0.5 ^a	1 ^f		1		0.01			0.7	0.6 ^{j,k}	0.7 ⁱ
Particulate matter	Inhalation	4700	~300 ^a	~300 ⁿ	~300 ⁿ	~300	~300	3.1	0.74 ^c	7.12 ⁱ	400	300 ^{j,k}	400 ⁱ
			0.002 ^a	2 ^e	40 ^e	1	6	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a

*population-weighted average; **single north american box; ^aNorth Alaska/Canada; ^bChicago; ^cAlaska; ^dCalifornia; ^eN.Y.; ^fL.A.; ^gNunavut; ^hMidwest; ⁱMexico City; ^jSouth Spain; ^kScotland; ^lThe Netherlands/Ruhr; ^mDetroit; ⁿDenver

Results show that the intake fractions evaluated with the IMPACT North America model are higher than the intake fractions as calculated by BETR North America (MacLeod et al., 2004) and one order of magnitude from the intake fractions calculated by IMPACT Western Europe. Carbon tetrachloride has an intake fraction in BETR North America more than two orders of magnitude lower than in both IMPACT models. This discrepancy probably occurs because BETR North America does not consider the exposure in the world box nor the feedback from the world box to North America. This global effect dominates the impact of very persistent substances in

air in IMPACT North America, thus demonstrating the importance of considering the transfer to and from the world box. The (population-weighted) average intake fraction of 10,000 ppm for 2,3,7,8-TCDD is within a factor of five of the empirically based estimate of 2000 ppm reported by Bennett et al. (2002) for North America and of 3500 ppm reported by King et al. (1999) for Western Europe. Regional intake fractions estimated by BETR North America are either within the range (for benzo(a)pyrene) or lower (for 2,3,7,8-TCDD and carbon tetrachloride, because of the absence of a world box in BETR) than those estimated with IMPACT North America. For benzene, a relatively medium-lived compound, it appears that the zones of BETR are too big to accurately capture exposure to emissions within high population density areas. The range of intake fractions modeled with IMPACT North America is higher than within Western Europe, mainly because the minimum intake fractions are lower in North America (because of a significant number of low-population density cells in Northern Canada and Alaska). For carbon tetrachloride emissions in IMPACT North America, the range between the lowest and highest intake fractions is non-significant, a result of the high persistence of this substance in air, leading to a somewhat uniform concentration worldwide regardless of its emission location. Finally, as expected, the population-weighted average intake fraction tends to be closer to the high values than the low values, because it gives more weight to emissions occurring in high population density areas. For example, the population-weighted average intake fraction for PM is less than an order of magnitude lower than the maximum value but three or more orders of magnitudes higher than the minimum value.

Urban box and indoor emissions. The comparisons to existing models have all been done on a regional scale (100-200 km for IMPACT North America), because the existing models do not have higher resolutions. However, within IMPACT North America, we find that when an emission occurs in an urban box rather than in the region surrounding this box, the intake fraction can be more than an order of magnitude larger (Table 2 and Fig. 5). This finding suggests that it is important for models using grids larger than 100 km in width to add an urban box to properly evaluate the intake fractions for emissions of short- and medium-lived pollutants occurring in urban areas. Finally, as a matter of comparison, the indoor intake fractions are between one and three orders of magnitude higher than the outdoor urban intake fractions.

Variation in intake fractions across North America

The variations in oral and inhalation intake fractions across North America are shown in Fig. 5. Variations of up to 8 orders of magnitude for oral intake fractions (2,3,7,8-TCDD) and up to 5 orders of magnitude for inhalation intake fractions (particulate matter - PM) are observed. The variations are limited to less than 3 orders of magnitude for benzene, which has a higher residence time in air than PM. For the substances shown, 95% of the emissions have intake fractions within two orders of magnitude for all areas and within one order of magnitude for urban areas. Intake fractions in urban areas are about one order of magnitude higher than rural intake fractions for each substance. The population-weighted distribution of intake fractions is shown to reflect what the North American population is exposed to (i.e., the likely intake fraction that an emission will have).

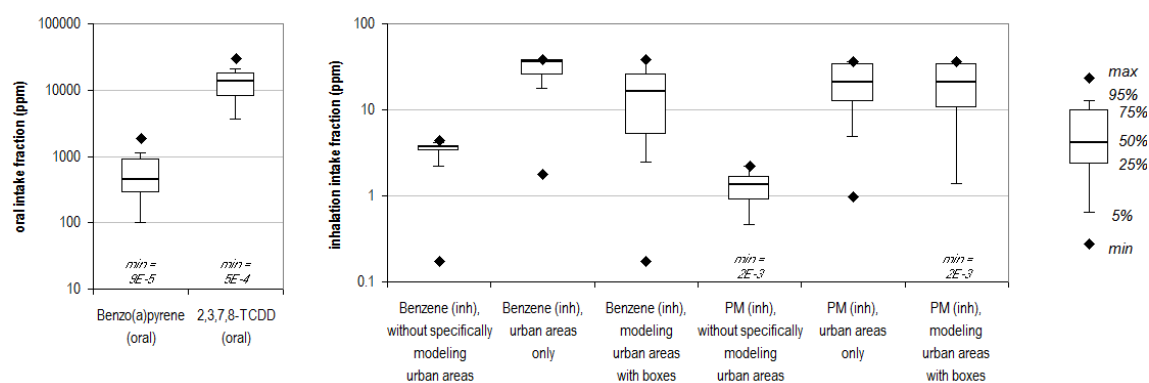


Fig. 5 – Variations in oral and inhalation intake fractions across North America. Percentiles are presented for the population-weighted distribution of intake fractions.

Application: Population intake of chemicals per km diesel car driven as a function of emission location and chemical properties, including a comparison between indoors and outdoors

To depict the variations in intake fractions within the North American continent when regionalization is included, we have applied the IMPACT North America model to three pollutants that are all emitted when driving a diesel car: PM_{2.5} (medium range, damaging through inhalation intake), benzo(a)pyrene (medium range, oral intake), and benzene (medium range, inhalation intake). These three chemicals are considered to be representative of a wide range of pollutants (see the properties indicated in parentheses). Furthermore, PM_{2.5} is recognized as one of the most damaging pollutants to human health (Kuenzli et al., 2000; Schwartz et al., 2008; Pope et al., 2009). These intake fractions are combined with the corresponding emissions, calculated per km driven by car, including both direct emissions and

the fuel supply chain. Fuel supply emissions are assumed to be emitted in a rural area in Texas (medium population density and medium agricultural intensity), whereas tailpipe emissions from a diesel engine car are assumed to be emitted either in Chicago (urban area, high population density, situated in an area of high agricultural intensity) or in Alaska (remote area, low population density and low agricultural intensity). Reported in kg per km driven by car, the total inhalation and oral intakes can be calculated as the products of the emissions and the respective intake fractions (Fig. 6). We present the intakes calculated for a generic North American emission (i.e., an emission distributed proportionally to population), as well as those calculated using the regional emissions and intake fractions.

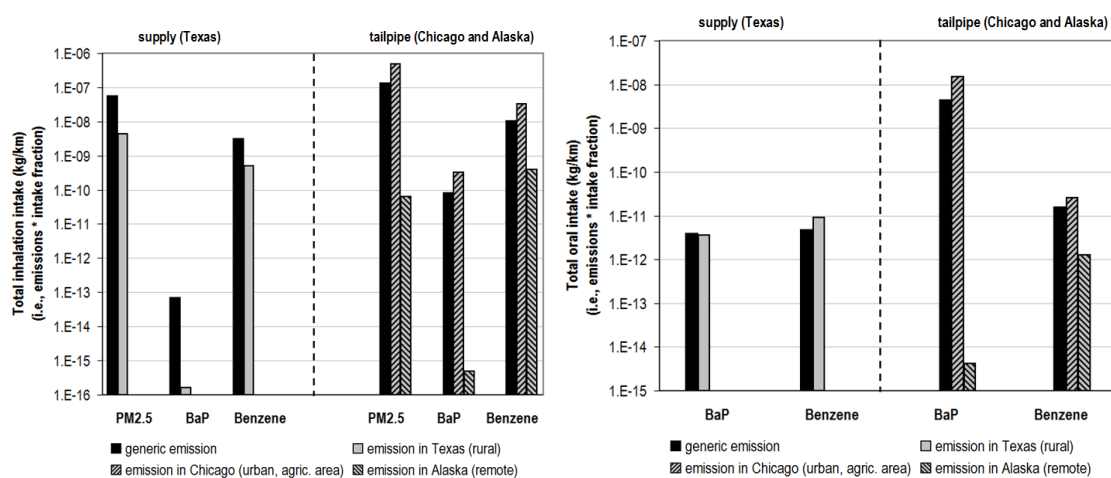


Fig. 6 - Total (i.e., the entire exposed population) inhalation and oral intake (in kg per km) for PM2.5, benzo(a)pyrene (BaP), and benzene emissions from a diesel car, using generic intake fractions as well as regional intake fractions for emissions in a rural area (Texas) in an urban area (Chicago) and in a remote area (Alaska). Note that PM2.5 is not considered toxic through oral ingestion and therefore is not included in the oral part of the figure.

For emissions in rural areas with medium population densities and medium agricultural intensities, such as Texas, most inhalation and oral intakes evaluated with the generic intake fraction are close to those calculated with a region-specific intake fraction (within an order of magnitude). For urban emissions, in a high population density and within a high agricultural intensity region (such as Chicago), inhalation intakes evaluated with a region-specific intake fraction are systematically higher than those evaluated with a generic intake fraction (up to one

order of magnitude). The same observation can be made for oral intake. For emissions in remote areas, with low population densities and low agricultural intensities (such as Alaska), the intake can be overestimated by up to six orders of magnitude when using a generic intake fraction rather than a region-specific intake fraction (as demonstrated by benzo(a)pyrene tailpipe emissions). This example demonstrates the importance of regionalizing intake fractions when working with population densities and agricultural intensities far below or above average conditions.

For comparison purposes, indoor emissions can also occur if the car is started or stopped inside a house-attached garage. Assuming a transfer factor of 0.18 from the garage to the house (Batterman et al., 2007), and that half the household members staying inside the house after the car started, the ‘adapted’ household intake fraction is $4.2 \cdot 10^{-4}$. Considering that the population-weighted average intra-urban intake fraction for PM_{2.5} is $1.3 \cdot 10^{-5}$ (see supplementary information), this suggests that if 3% of the emissions of PM_{2.5} occur inside the garage (when departing or arriving), the total intake of PM_{2.5} by the persons in the household is as high as the total intake of PM_{2.5} by the rest of the urban area. Assuming constant emissions, the damage due to 28 seconds of the engine running inside the garage is equivalent to that from a 15 minutes car ride in the urban area, demonstrating that even limited indoor emissions can lead to significant intakes compared to outdoor emissions.

Conclusion

Intake fractions in North America vary greatly depending on the location of emission. To accurately assess these variations, the three original features proposed in the present paper are essential: i) the inclusion of the continental model within a world box to assess the full extent of persistent and long range transport pollutants, ii) the addition of an urban archetype for short- and medium-lived substances (if the grid size is larger than 100 km), and iii) the option to assess indoor emissions. The North American spatially resolved, multimedia, multi-pathway, steady-state model proposed by this paper includes these three features and provides results comparable in magnitude to monitored concentrations in different media and intake fractions predicted by other evaluated models. It can be used as a screening tool to estimate intake fractions and human damage factors for toxic emissions emitted in North America. As a multi-scale model, including indoor vs. outdoor, urban vs. non-urban, and regional scales, it can also be adapted to assess specific emission scenarios for processes situated in a known location in North America. These

specific emission scenarios can be classified as situation-dependent (e.g., urban areas) (Sedlbauer et al., 2007), site-dependent (e.g., Iowa) or urban site-specific (e.g., Ames, IA) (Potting and Hauschild, 2006). We suggest adopting the population-weighted average intake fraction as a default value for emissions occurring in unknown locations, based on the assumption that, at the resolution of this model (a few thousand to a few tens of thousands km² zones), emissions are correlated to population. This model can therefore be used to explore questions associated with regionalization within North America such as: 1) What is the variability of fate factors, intake fractions and, therefore, human damage factors among the different emission locations in North America? 2) What level of spatial resolution is needed to be environmentally relevant, yet still affordable in terms of the amount of input data to collect and manage in practical applications? 3) What parameters really matter, i.e., what is the influence on inhalation and oral intake fractions of various parameters, such as population density, food production intensity, residence time of water within the different watersheds, wind patterns, or pollutant half-lives?

In addition to regional exposure assessment or hazard screening studies, this model and the results are also intended to help the life cycle assessment community address the issue of regionalization to keep life cycle assessment as simple as possible, but as complex as necessary. Characterization factors estimated with this model can be directly used for human toxicity (carcinogenic, non-carcinogenic and respiratory effects) and ecotoxicity impact categories from damage-oriented life cycle impact assessment methodologies such as IMPACT 2002+ (Jolliet et al., 2003), TRACI (Bare et al., 2003), Hofstetter (1998) or ReCiPe (Goedkoop et al., 2008).

This model also presents several limitations. The model is not suited to assess hyperlocal impacts from a localized source. To support more detailed and localized risk assessment purposes, there is a need for the development of an extended multiscale model that could work at a km scale around a plant, and be embedded in the present model to account for long range transport. At the other extreme, advection outside North America needs to be better considered by complementing it with intercontinental transport. Finally, further research is needed to account for the food trade within North America and between continents to assess ‘embedded’ transfer of pollutant emissions through food exports (Jolliet et al., 2008).

The IMPACT North America model, along with a complete list of the characterization factors modeled using the default parameters indicated in the present paper can be downloaded at <http://www.impactmodeling.org> or obtained by contacting the main author.

Supplementary information

The supplementary information provides the complete list of the different adapted parameters. Supplementary information is available at the Science of the Total Environment's website. The IMPACT North America model, as an Excel format, can be downloaded at <http://www.impactmodeling.org>.

Acknowledgements

The authors would like to thank Prof. Dr. Julian Marshall from the University of Minnesota for his precious feedback on the urban modeling, Prof. Dr. William Nazaroff and Prof. Dr. Catherine Koshland from the University of California at Berkeley, for their valuable feedbacks on the indoor modeling and the editing, Stefan Schwarzer from GRID-UNEP (Geneva, Switzerland) and Maria Catalina Ochoa from the World Bank (Washington, D.C.) for their help with ArcGIS, Dr. Andrew Piggott from Environment Canada for his help with the watersheds flows data, and Prof. Dr. Réjean Samson, from the École Polytechnique de Montréal, for the financial support of Rima Manneh during this work. We also would like to thank the two reviewers whose feedback helped improve this paper. Finally, thanks to Holly Fox for the editing.

References

- Bare JC, Norris GA, Pennington DW, McKone T. TRACI: the tool for the reduction and assessment of chemical and other environmental impacts. *J Industrial Ecology* 2003; 6: N3-4.
- Batterman S, Jia C, Hatzivasilis G. Migration of volatile organic compounds from attached garages to residences: A major exposure source. *Environmental Research* 2007; 104: 224–240.
- Bennett DH, McKone TE, Evans JS, Nazaroff WW, Margni MD, Jolliet O, Smith KR. Defining intake fraction. *Environ Sci Technol* 2002; 36: 207A-211A.
- Bennett DH, Margni M, McKone T, Jolliet O. Intake Fraction for multimedia pollutants: a tool for life cycle analysis and comparative risk assessment. *Risk Analysis* 2002; 22(5): 903-916.

Brandes LJ, Den Hollander H, Van de Meent D. SimpleBox 2.0: a nested multimedia fate model for evaluating the environmental fate of chemicals. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands, 1996.

Demographia. World Urban Areas: Population & Density. 4th Comprehensive Edition: Revised. August 2008. <http://www.demographia.com>.

CIESIN. Gridded population of the World (GPWv3). Center for International Earth Science Information Network, Socio-Economic Data Center, Columbia University, Palisades, New York, USA, 2005. <http://sedac.ciesin.columbia.edu/gpw/global.jsp>.

Cowan CE, Mackay D, Feijtel TCJ, Van de Meent D, Di Guardo A, Davies J, Mackay N. The multi-media fate model. A vital tool for predicting the fate of chemicals. Eds.; SETAC Press, Pensacola, Florida, U.S.A., 1994.

Crettaz P, Pennington DW, Rhomberg L, Brand B, Jolliet O. Assessing human health response in life cycle assessment using ED10s and DALYs: Part 1-cancer effects. *Risk Analysis* 2002; 22: 931-946.

European Commission. EUSES, the European Union System for the Evaluation of Substances. The Netherlands, National Institute of Public Health and the Environment (RIVM): Available from European Chemicals Bureau (EC/DGXI), Ispra, Italy, 1996.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy, 2005. <http://www.fao.org>.

Goedkoop M, Heijungs R, Huijbregts MAJ, De Schryver A, Struijs J, Van Zelm R. ReCiPe 2008. A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level; First edition Report I. Characterisation. VROM, Den Haag, The Netherlands, 2008.

GEOS-Chem (2007). GEOS-Chem, version 4, <http://www.as.harvard.edu/chemistry/trop/geos/>, downloaded from ftp://ftp.as.harvard.edu/pub/geos-chem/data/GEOS_2x2.5.d/GEOS_4_v4/2005/ on February 2007.

Greco SL, Wilson AM, Spengler JD, Levy JI. Spatial patterns of mobile source particulate matter emissions-to-exposure relationships across the United States. *Atm Environ* 2007; 41: 1011-1025.

Hellweg S, Demou E, Scheringer M, McKone TE, Hungerb ler K. Confronting workplace exposure to chemicals with LCA: Examples of trichloroethylene and perchloroethylene in metal degreasing and dry cleaning. *Environ Sci Technol* 2005; 39(19): 7741-7748.

Hellweg S, Demou E, Bruzzi R, Meijer A, Rosenbaum RK, Huijbregts MAJ, McKone TE. Integrating indoor air pollutant exposure within life cycle impact assessment. *Environ Sci Technol* 2009; 43(6): 1670-1679.

Hofstetter P. Perspectives in life cycle impact assessment. A structured approach to combine models of the technosphere, ecosphere and valuesphere. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1998.

Huijbregts MAJ., Lundi S, McKone TE, Van de Meent D. Geographical scenario uncertainty in generic fate and exposure factors of toxic pollutants for life-cycle impact assessment. *Chemosphere* 2003; 51(6): 501-508.

Humbert S, Horvath A. Geographically differentiated LCIA in North America: Influence of the scale for assessing the impacts of power plants' emissions. SETAC North America, 27th Annual Meeting, Montreal PQ, Canada, November 2006.

Jolliet O, Shanna S, Friot D, Humbert S, Schwarzer S, Margni M. Multicontinental long range intake fraction of POPs: Importance of food exposure and food exports. *Organohalogen Compounds* 2008; 70: 1939-1941.

ISO 14040. Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework, 2006.

ISO 14044. Environmental management – Life cycle assessment – Requirements and guidelines, 2006.

Jolliet O, Margni M, Charles R, Humbert S, Payet J, Rebitzer G, Rosenbaum R. IMPACT 2002+: a new life cycle impact assessment method. *Int J LCA* 2003; 8(6): 324-330.

King K, Buckley-Golder D, Woodfield M. Compilation of EU dioxin exposure and health data. Task 4—Human Exposure England: Produced for DG ENV by UK Department of the Environment, Transport and the Regions (DETR), 1999.

Kuenzli N, Kaiser R, Medina S, Studnicka M, Chanel O, Filliger P, Herry M, Horak Jr F, Puybonnieux-Textier V, Quenel P, Schneider J, Seethaler R, Vergnaud J-C, Sommer H. Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. *The Lancet* 2000; 356: 795–801.

Mackay D. Multimedia environmental models, The fugacity approach. Lewis Publishers, Boca Raton, 2001.

MacLeod M, Woodfine D, Mackay D, McKone T, Bennett D, and Maddalena R. BETR North America: a regionally segmented multimedia contaminant fate model for North America. *Environ Sci Pollut Res* 2001; 8: 1-8.

MacLeod M, Bennett DH, Perem M, Maddalena RL, McKone TE, Mackay D. Dependence of intake fraction on release location in a multimedia framework: a case study of four contaminants in North America. *J Industrial Ecology* 2004; 8(3): 89-102.

MacLeod M, Riley WJ, McKone TE. Assessing the influence of climate variability on atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls using a global-scale mass balance model (BETR-Global). *Environ Sci Technol* 2005; 39(17): 6749-6756.

Margni M. Source to intake modeling in life cycle impact assessment. PhD thesis 2773 (2003), École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Switzerland.

Margni M, Pennington DW, Amman C, Jolliet O. Evaluating multimedia/multipathway model intake fraction estimates using POP emission and monitoring data. *Environmental Pollution* 2004; 128(1-2): 263-277.

Marshall JD, Teoh SK, Nazaroff WW. Intake fraction of nonreactive vehicle emissions in US urban areas. *Atm Environ* 2005; 39: 1363–1371.

McKone TE. CalTOX: A multimedia total exposure model for hazardous-waste sites. UCRL-CR-111456PtI-IV (1993). Livermore, CA: Lawrence Livermore National Laboratory.

Meijer A, Huijbregts MAJ, Reijnders L. Human health damages due to indoor sources of organic compounds and radioactivity in life cycle impact assessment of dwellings - Part 1: characterisation factors. *Int J LCA* 2005a; 10(5): 309-316.

Meijer A, Huijbregts MAJ, Reijnders L. Human health damages due to indoor sources of organic compounds and radioactivity in life cycle impact assessment of dwellings - Part 2: damage scores. *Int J LCA* 2005b; 10(6): 383-392.

Nazaroff WW. Inhalation intake fraction of pollutants from episodic indoor emissions. *Building and Environment* 2008; 43: 269–277.

NGDC. 2-Minute Gridded Global Relief Data (ETOPO2v2). World Data Center for Geophysics & Marine Geology, National Geophysical Data Center, Boulder, Colorado, USA, June 2006. www.ngdc.noaa.gov.

NRCAN. Données cadres à l'échelle nationale sur l'hydrologie-bassins versants du Canada. Ressources Naturelles du Canada, 2003. www.geogratis.cgdi.gc.ca (November 2006).

Payet J. Assessing toxic impact on aquatic ecosystems in LCA. *Int J LCA* 2005; 10(5): 373.

Pennington D, Crettaz P, Tauxe A, Rhomberg L, Brand K, Jolliet O. Assessing human health response in life cycle assessment using ED10s and DALYs: Part 2-noncancer effects. *Risk Analysis* 2002; 22: 947-963.

Pennington DW, Margin M, Ammann C, Jolliet O. Multimedia fate and human intake modeling: spatial versus nonspatial insights for chemical emissions in Western Europe. *Environ Sci Technol* 2005; 39(4): 1119-1128.

Pennington DW, Potting J, Finnveden G, Lindeijer E. Life cycle assessment Part 2: current impact assessment practice. *Environment International* 2004; 30: 721-739.

Pope CA, Ezzati M, Dockery DW. Fine-particulate air pollution and life expectancy in the United States. *N Engl J Med* 2009; 360: 376-386.

Potting J, Hauschild MZ. Spatial differentiation in life cycle impact assessment: a decade of method development to increase the environmental realism of LCIA. *Int J LCA* 2006; 11(Special Issue 1): 11-13.

Potting J, Hauschild M. Background for spatial differentiation in LCA impact assessment - The EDIP2003 methodology. Danish Ministry of the Environment, Environmental Project No. 996 2005.

Reap J, Roman F, Duncan S, Bras B. A survey of unresolved problems in life cycle assessment - Part 2: impact assessment and interpretation. *Int J LCA* 2008; 13(4): 374–388.

Rochat D, Margni M, Jolliet O. Continent-specific intake fractions and characterization factors for toxic emissions: does it make a difference? *Int J LCA* 2006; 11(Special Issue 1): 1-9

Rosenbaum RK, Bachmann TM, Gold LS, Huijbregts MA, Jolliet O, Juraske R, Köhler A, Larsen HF, MacLeod M, Margni M, McKone TE, Payet J, Schumacher M, Van de Meent D, Hauschild MZ. USEtox - The UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *Int J LCA* 2008; 13(7): 532-546.

Rosenbaum R, Margni M, Jolliet O. A flexible matrix algebra framework for multimedia multipathway emission to impact modeling. *Environmental International* 2007; 33: 624-634.

Sedlbauer K, Braune A, Humbert S, Margni M, Schuller O, Fischer M. Spatial differentiation in LCA – Moving forward to more operational sustainability. *Technikfolgenabschätzung – Theorie und Praxis* 2007; 16(3) 24-31.

Shaked S, Friot D, Humbert S, Margni M, Schwarzer S, Wannaz C, Jolliet O. Health impacts of trade: integration of multimedia multi-continental model and a global input-output trade model. ISEA, Pasadena CA, USA, October 2008.

Sleeswijk AW. GLOBOX – A spatially differentiated multimedia fate and exposure model. *Int J LCA* 2006; 11(2): 141.

Schwartz J, Coull B, Laden F, Ryan L. The effect of dose and timing of dose on the association between airborne particles and survival. *Environmental Health Perspectives* 2008; 116(1): 64-69.

Smith KR. Air pollution: Assessing total exposure in the United States. *Environment* 1988; 30(8): 10–15, 33–38.

Toose L, Woodfine DG, MacLeod M, Mackay D, Gouin J. BETR-World: a geographically explicit model of chemical fate: application to transport of α -HCH to the Arctic. *Environ Poll* 2004; 128: 223-240.

USDOT. Highway Statistics 2002. US Department of Transportation, 2006 www.fhwa.dot.gov/policy/ohim/hs02/index.htm.

USEPA. SCRAM Mixing Height Data. US Environmental Protection Agency, 2006.
www.epa.gov/scram001/mixingheightdata.htm.

USGS. HYDRO1k Elevation Derivative Database. Center for Earth Resources Observation and Science, US Geological Survey, Sioux Falls, South Dakota, USA, 1996.
<http://edc.usgs.gov/products/elevation/gtopo30/hydro>.

USGS. National Atlas of the United States, US Geological Survey, Reston, Virginia, USA, 2005.
<http://nationalatlas.gov>.